



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

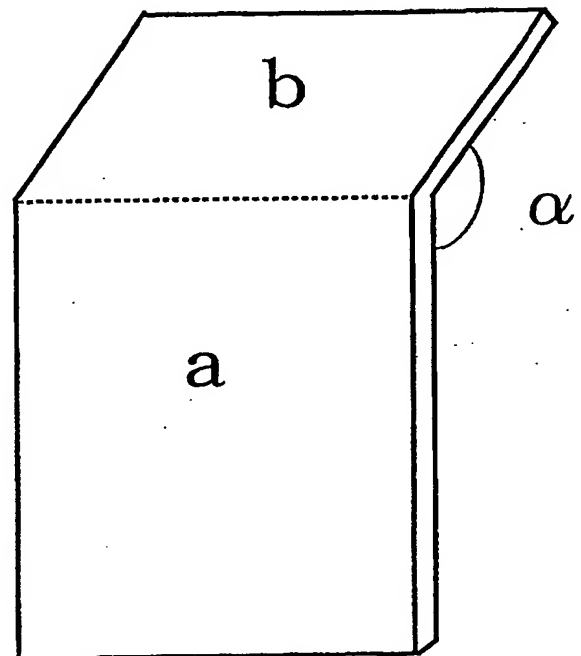
(51) 国際特許分類6 C09D 175/00, 183/02, 5/16		A1	(11) 国際公開番号 WO98/22547
			(43) 国際公開日 1998年5月28日(28.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04247		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 軽賀英人(KARUGA, Hidehito)[JP/JP] 上村茂人(KAMIMURA, Shigeto)[JP/JP] 仲居浩史(NAKAI, Hiroshi)[JP/JP] 鈴木久志(SUZUKI, Hisashi)[JP/JP] 池内忠彦(IKEUCHI, Tadahiko)[JP/JP] 石垣健一(ISHIGAKI, Kenichi)[JP/JP] 栗本健介(KURIMOTO, Kensuke)[JP/JP] 中庄谷隆典(NAKASHOYA, Takanori)[JP/JP] 〒567 大阪府茨木市清水一丁目25番10号 エスケー化研株式会社 研究所内 Osaka, (JP)	
(22) 国際出願日 1997年11月20日(20.11.97)		(74) 代理人 弁理士 鈴木 崇生, 外(SUZUKI, Takao et al.) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 Osaka, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平8/311695 1996年11月22日(22.11.96) JP 特願平8/334628 1996年11月29日(29.11.96) JP 特願平8/342670 1996年12月6日(06.12.96) JP 特願平8/353013 1996年12月13日(13.12.96) JP 特願平9/85631 1997年3月19日(19.03.97) JP		(81) 指定国 CN, KR, SG, US.	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) エスケー化研株式会社(SK KAKEN CO., LTD.)(JP/JP) 〒567 大阪府茨木市南清水町4番5号 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: NON-STAINING COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称 非汚染塗料組成物

(57) Abstract

A coating composition which can yield a non-staining coating film having a hydrophilic surface with a soil release effect and an excellent resistance to the penetration of oily stains and which is excellent in also tenacious adhesion between the layers in a multicoating work, and is suitable for coating external walls or the like. The conventional non-staining coatings are unsatisfactory in anti-staining properties immediately after the formation of a coating film, and none of the conventional non-staining coatings is excellent also in the resistance to the penetration of oily stains, tenacious adhesion between the layers and the like. The non-staining coating composition comprises: a polyurethane resin, an acrylic copolymer resin, or a silicon/acrylate copolymer resin; and 1.0 to 40.0 parts by weight in terms of SiO₂ based on 100 parts by weight of a polyol compound of a tetraalkoxysilane condensate having an average degree of condensation of 4 to 20 and bearing alkyl groups having 1 to 2 carbon atoms and 3 to 10 carbon atoms or 1 to 3 carbon atoms and 4 to 12 carbon atoms with the content of the alkyl group having 3 to 10 carbon atoms or 4 to 12 carbon atoms being 5 to 50 equivalent % based on all the alkyl groups in the condensate. It is also preferable to add a hydrophilic alkoxy silane compound having a polyalkylene oxide chain.



(57) 要約

表面が親水性であってソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れた非汚染型の塗膜を形成し、さらに多数回塗りを行う際の層間密着性にも優れた建築物等の外壁塗装に適した塗料組成物に関する。従来の非汚染塗料は塗膜形成直後の汚染防止性能が十分ではなく、油性汚れの染み込み抵抗性、層間密着性等にも優れた塗料は無かった。本発明はポリウレタン系樹脂、アクリル系共重合樹脂、またはシリコンアクリル共重合体樹脂に対して、平均縮合度が4～2.0であり、かつ該縮合物は炭素数1～2と3～10または1～3と4～12のアルキル基を有し、炭素数3～10または4～12のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物をSiO₂換算値でポリオール化合物100重量部に対して1.0～40.0重量部配合したものである。ポリアルキレンオキサイド鎖を有する親水性アルコキシシラン化合物の添加も好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルキナ・ファソ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ブルンジ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KZ	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	LA	ラオス	RU	ロシア		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LS	レソト	SK	スロバキア		
ES	スペイン			SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

非汚染塗料組成物

5 技 術 分 野

本発明は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用される非汚染塗料組成物に関するものである。特に建築物、橋梁などの構造物等の塗装仕上げに使用されるものであり、直接基材に塗装することもできるし各種仕
10 上げ塗料、パターン塗料、石材調塗料、模様塗料等の最終仕上げ塗料として使用する塗料組成物に使用することも可能な非汚染塗料組成物に関するものである。

背 景 技 術

15 従来より建築物、土木構築物等の躯体の保護、意匠性の付与および、美観の向上のため塗装仕上げが行われているが、近年都心や都市近郊部においては自動車等からの排出ガスにより、大気中に油性の汚染物質が多く浮遊している状況であり、それら油性の汚染物質が、高耐久性塗料にて形成された塗膜表面に付着した場合には、著しいすす状あるいはすじ状の汚染（以下、
20 「雨筋汚れ」という。）を生じ、都市景観の向上のため施した塗装仕上げが、意味をなさない場合があった。

特開平 4 - 3 7 0 1 7 6 号公報には、ポリアルキレンオキサイドセグメントなどの親水性セグメントとポリシロキサンなどの疎水性セグメントとを含むセグメント化ポリマーを含む塗料が開示されている。この塗料は塗膜表面
25 に親水性を与えることにより、降水等に由来する水が塗膜と汚染物質との界面に浸透、流入し、その水とともに汚染物質を洗い流す効果（ソイルリリース効果）を得るものである。しかし、実際には塗膜表面に水が存在している際は親水性となるものの、長期間水に触れる機会が得られない場合には疎水

性となり、降雨時に塗膜表面が疎水性から親水性へ転換するのにある程度時間を要し、その間の汚染を防止できないという問題がある。

特願平 6-506632 (国際公開 WO 94/06870 号公報) は塗料中にオルガノシリケートを混合し、それらの反応によって塗膜表面に親水性
5 化し、ソイルリリース効果を利用した非汚染塗料を開示する。オルガノシリケートは酸触媒による加水分解反応によりシラノール基やシロキサン結合を形成し、これらのシラノール基やシロキサン結合が塗膜表面に親水性を付与する。実際の建物外壁への塗装を考慮すると、酸性雨などにより、反応は進行するとは考えられるが、前述の技術と同様にソイルリリース効果を十分に
10 発揮するに必要な親水性表面となるには、塗膜形成後かなりの長期間を必要とする。

また、特開平 6-145453 号公報には、アクリルシリコン樹脂にオルガノシリケートを混合し、親水性塗膜を得る方法が示されている。この技術によれば、塗膜に十分な親水性を与えるためにはオルガノシリケートの多量
15 配合が必要であるが、そうすると塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、塗膜が脆くなると共に、シロキサン結合が多数導入される結果、塗膜の耐薬品性の低下を招き、これらの結果として塗膜の耐候性が低下するという矛盾があった。

このように従来からの非汚染型塗料によって形成される塗膜のうち、表面の親水性化に長期を要するものは、塗膜形成後の初期における非汚染性の低
20 さから、塗装工事施工終了後、ごく短期間において雨筋汚れ等を生じる結果となる。

本来、非汚染型塗料とは汚染しないことをその効果とするものであり、また、使用するユーザー、塗装工事を依頼する施主は、その効果を期待しているものである。従って、塗膜形成後初期であっても、汚れの発生を生じるこ
25 とは、これらユーザーや施主の期待を一時的にせよ裏切るものであり、また長期間においての非汚染効果にまで不安感を与えるものとなる。さらに、従来からの非汚染塗料では降雨による汚染物質の流下を主目的とするあまりに、一度付着した汚れの染み込み抵抗性に劣り、長期にわたって降雨が無かった

場合には、塗膜中に油性汚れが浸透して、もはや降雨によっては流下困難な汚れが残ってしまうことが判明した。

本発明が解決しようとする課題は、降雨等の塗膜形成後に生ずる作用により、初めて塗膜が親水性となるのではなく、塗膜形成直後より、その表面が親水性を発揮し、汚染物質を洗い流すソイルリリース効果を有し、かつ、特定の架橋構造により、強固でありながら脆くならず、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐候性、その他の塗膜物性の良好な非汚染型の塗膜を提供する非汚染塗料組成物を得ることである。

本発明が解決しようとするもう一つの課題は、反応硬化タイプのポリウレタン系ないしポリウレタンアクリル系の非汚染性塗料において、下層の塗膜が硬化した後に上層を塗装する多層塗りを行う際の層間密着性（以下「リコート性」という）を向上させ、経時におけるブリストアの発生やワレの発生、またはリフティング（重ね塗りの場合に、下層の塗膜の硬化、付着性が不十分であるために上層の塗料の溶剤によって下層の未硬化部分が溶解される結果、塗膜表面に縮みが生じる現象。）の発生などを効果的に防止できる塗料組成物を提供することである。

このような汚染防止タイプの高耐久性塗料は、一般的に有機溶剤の溶液タイプの塗料がほとんどであるが、近年、環境意識の高まりにより、できるだけ弱溶剤を使用したもの、さらには水性への転換が切望されるようになってきた。

一般に、オルガノシリケート（すなわちアルキルシリケート）は、塗料中に配合されると塗膜が形成された際に、空気中の水分と反応して、アルコキシシリル基 $\text{Si}-\text{OR}$ がシラノール基 $\text{Si}-\text{OH}$ になり、塗膜表面にシラノール基を有するアルキルシリケートが配向しているために親水性が発揮されるものと考えられる。

溶解力の高い溶剤にのみ溶解するような樹脂を使用した場合は、確かに塗膜が親水性になっており、非汚染効果も得られるので、この様な表面配向がおこっているものと推測されるが、溶解力の低い溶剤にも溶解または分散す

る溶解度パラメーターSPが6.5～9.5程度のポリオールを使用したウレタン樹脂を使用した場合は、フィルムの白濁や非汚染効果が得られないといった現象が発生し、改善すべき余地が残されている。

また建築物、土木構造物等の躯体に行われている塗装仕上げにおいて使用
5 される防水形複層塗材と呼ばれる主材層にゴム弾性を有する仕上塗材は、コンクリート外壁のひび割れ（以下、「クラック」という。）に対する追従性、炭酸ガスの透過抑制効果を持つことから注目され、広く用いられている。

この防水形複層塗材は、下塗材、主材（ゴム弾性を持つ連続層と模様層）、
上塗材から構成されるが、上塗材は主材層に追従する弾性塗料が塗装されて
10 いる。また、サイディングボード、押出成形板に代表される、乾式建材による乾式工法においてシーリング材で接合されたボードとボードとの付き合い合わせ部（目地部）を含めた外壁全体に塗装仕上げを行う場合にもシーリング材打設部のムーブメントに追従する弾性塗料が用いられる。さらに、金属等の膨張収縮が比較的大きい素材や、構造上ムーブメントが予想される下地に
15 対しても、弾性塗料がよく用いられる。

ところが、これらの弾性塗料による塗膜は、一般に硬質タイプの塗膜に比べ、表面汚染に劣るという課題を有している。

これらの課題に対して、本発明者らは特開平9-31401号に記載のように、アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物を、
20 アクリルシリコン樹脂およびアルキルシリケート（オルガノシリケート）と共に混合することにより、当該組成物から形成される塗膜表面において、親水性化が比較的初期から発揮することを見出したが、塗膜形成直後の汚染防止性能にはなお改善の余地があった。

従来の非汚染塗料において使用されているアルキルシリケート（オルガノ
25 シリケート）は、その配合量や使用する樹脂の種類との組合せによっては、形成される塗膜の脆さにつながり、塗膜物性において割れ等の欠陥を生じるおそれがある。さらに、アルキルシリケート（オルガノシリケート）は、塗料原材料として見た場合に非常に高価であり、塗料メーカーにとっては、原

材料コスト面において大きな問題となっていた。

即ち、本発明が解決しようとする課題は以下の通りである。

- i) 降雨等の塗膜形成後の作用によって初めて塗膜が親水性になるのではなく、塗膜形成直後より、その表面が親水性を発揮し、ソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐候性、その他の塗膜物性の良好な非汚染型の塗膜を提供する非汚染塗料組成物を得ること。
- ii) 多数回塗りを行う際の層間密着性（以下「リコート性」という）を向上させ、経時おけるブリストアの発生やワレの発生、またはリフティングの発生などを効果的に防止できる塗料組成物を提供すること。
- 10 iii) 上記の i)、ii) の特性を有し、かつ環境に対する問題の少ない弱溶剤が使用可能な塗料組成物を提供すること。
- iv) 上記の i)、ii) の特性を有しさらに経時においてもひび割れの起こらない弾性ある塗膜を形成する塗料組成物を提供すること。
- v) 塗膜形成直後から優れたソイルリリース効果を発揮させるために配合する高価なシリケート化合物の添加量を少量にしても、同様な効果を生じさせ、
15 さらにコストダウンにも寄与する塗料組成物を提供すること。

発 明 の 開 示

本願発明者は、これまで知られている、単にオルガノシリケートやそれらの縮合物を有機塗料ベースに配合した塗料の課題である塗装直後の汚染を解決すべく鋭意検討した結果、テトラアルコキシシランやその単純な縮合物ではなくその縮合物であって、かつそのアルキル基を短鎖アルキル基と長鎖アルキル基の複合体としたテトラアルコキシシラン縮合物（C 1）又は（C 2）を塗料に配合することにより、塗装直後の汚染防止効果が極めて優れた塗料
25 が得られることを見だし、本発明を完成した。

本発明は以下の樹脂と添加剤の組合せにて構成される。

（１）ポリウレタン形成成分（PU-I）と（C 1）の組合せを中心とした組成物。

6

(2) ポリウレタン形成成分 (PU-Ⅱ) と (C2) の組合せを中心とした組成物。この組成物は特に弱溶剤が使用可能である点に特徴を有するものである。

(3) ポリウレタン形成成分 (PU-Ⅲ) と (C1) の組合せに、さらにポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトンポリオールを必須成分とした組成物。この組成物は特に弾性を有する塗膜を形成する。

(4) アクリル系共重合樹脂 (AC) と (C1) の組合せを中心とした組成物。

(5) アルコキシシリル基含有アクリル共重合樹脂 (AS) と (C1) の組合せを中心とした組成物。

以下において詳細に説明する。

(1) については請求項 1～6、19 に記載されている。

請求項 1 に記載の発明は、ポリオール化合物 (A1)、ポリイソシアネート化合物 (B1)、及びテトラアルコキシシラン縮合物 (以下、アルコキシシラン縮合物またはアルキルシリケート縮合物と称することもある。) を含む非汚染塗料組成物であって、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物は NCO/OH 比が 0.6～1.4 の比率で配合され、テトラアルコキシシラン縮合物は SiO₂ 換算値でポリオール化合物 100 重量部に対して 1.0～40.0 重量部配合されており、

(A1) ポリオール化合物は重量平均分子量が 5000～80000、水酸基価が 20～150 (KOHmg/g) であり、テトラアルコキシシラン縮合物は平均縮合度が 4～20 であり、かつ該縮合物は炭素数 1～2 アルキル基と炭素数 3～10 のアルキル基を有し、炭素数 3～10 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) であることを特徴とするものである。

かかる構成とすることにより、単なる親水性アルコキシシラン化合物やその縮合物を添加した場合に比べて、塗装直後の汚染防止効果が極めて優れ、また、ソイルリリース効果を有し、油性汚れの染み込み抵抗性にも優れ、耐

候性、その他の塗膜物性も良好である塗料が得られる。

前記ポリオール分子量が5000より小さくなる場合には、塗膜の硬化性、耐久性が十分でなく、8000より大きくなる場合には、塗膜の仕上がり性が十分ではない。他の配合原料の変更などを考慮すると、2000～56000の範囲が安定した特性の塗膜を形成し、好ましい。

また、水酸基価が20KOHmg/g未満の場合は、塗膜の耐久性、汚染性が劣り、150KOHmg/gを超える場合は、塗膜の耐久性、可撓性が十分でなくなる。30～100KOHmg/gの範囲が特に優れた特性が得られる。

10 これらポリオールのガラス転移点は -10°C ～ 150°C 、好ましくは 10°C ～ 100°C である。 -10°C より低い時は汚染除去性、汚染回復性が劣り、 150°C より高い時は可撓性、耐久性が劣ることになる。

本発明においては、テトラアルコキシシラン縮合物中のアルキル基が、炭素数1～2と炭素数3～10のものが混在していることにより、表面配向性
15 に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できるものと考えられる。

上述の、(C1)テトラアルコキシシラン縮合物は、(A1)ポリオールの樹脂固形分100重量部に対して、 SiO_2 換算値で1.0～40.0重量部、好適には2.0～30.0重量部配合する。

これは、1.0重量部未満では塗膜の親水性が十分でないため耐汚染性に
20 劣り、40.0重量部を越えると、硬化塗膜の外観が悪化したり、クラックが発生するといった問題が生じるためである。2.0～30.0重量部配合した場合には、材料組成等の影響が少なく、安定した特性を得ることができる。

本発明の非汚染塗料組成物にはアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性
25 アルコキシシラン化合物(D)を加えても良い。これは、(C1)アルコキシシラン縮合物と併せて用いることにより、塗膜が更に親水性となり、優れた耐汚染効果が得られるためである。また、併用することにより、特に塗膜の汚染物質染み込み抵抗性に優れる非汚染塗料組成物とすることができる。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 記載の非汚染塗料組成物であって、前記ポリオール化合物 (A 1) がフルオロオレフィン、ビニルエステルもしくはビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを必須構成モノマーとして共重合して得られる溶剤可溶性のフッ素含有共重合体であること
5 とを特徴とするものである。

塗料の樹脂成分であるポリウレタンを構成するポリオール成分としてフッ素を含有するポリオールを使用することにより、長期の耐候性、汚染防止効果をさらに改善することができる。

本発明の塗料組成物においては、前記ポリオール化合物 (A 1) 100 重量部
10 量部に対して、重量平均分子量 150～3500 であって繰り返し単位が 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) を 0.1～20 重量部添加することが特に好ましい態様である。

親水性のポリアルキレンオキサイド鎖を有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) の使用は、塗装直後の塗膜の親水性をさらに高め、初期の汚染防
15 止に特に有効に作用する。

本発明の非汚染塗料の成分として、(A 1) ポリオール化合物 100 重量部に対して、(E) アミン化合物を 0.02～5.0 重量部添加することも好ましい。かかるアミン化合物の使用により、前述の汚染防止効果に加えて、さらにリコート性も向上し、多層塗りを行った場合でも経時変化によるブリ
20 スター、割れの発生、また 2 層目以上を塗装した場合のリフティングの発生等を効果的に防止することができると共に、強固な塗膜を形成することができ、極めて耐久性に優れた非汚染塗膜が得られる。

前記アミン化合物に替えてポリオール成分に第 3 級アミノ基を有する化合物を使用してもよく、請求項 5 記載の発明はポリオール化合物が第 3 級ア
25 ノ基含有アクリルポリオールを含むものであることを特徴とする請求項 1 又は 3 のいずれかに記載の非汚染塗料組成物であり、また、請求項 6 記載の発明はフッ素含有共重合体が第 3 級アミノ基を含有するフッ素含有共重合体を含むものであることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の非汚染塗料

組成物に関するものである。かかるポリオールの使用によってもアミン化合物を添加したのと同様の効果を得ることができる。

(2) については請求項 9～12、19 に記載される。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特に溶解力の弱い溶剤にも溶解および／又は分散が可能である、SP が 6.5～9.5 のポリオールを使用したウレタン樹脂系塗料については、特定の構造を持つテトラアルコキシシラン低縮合物を塗料中に配合することにより、塗膜表面を親水性にすることができ、耐汚染性のよい塗膜を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 10 請求項 9 に記載の発明は、溶解性パラメーター SP が 6.5～9.5、重量平均分子量が 5000～150000、水酸基価が 15～100 KOHmg/g であり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物 (A2) の樹脂固形分 100 重量部に対して、ポリイソシアネート化合物 (B2) を NCO/OH 比率で 0.7～2.0 となるように含有し、さらに
- 15 テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～10 の縮合物であり、該縮合物中は炭素数 1～3 のアルキル基と炭素数 4～12 のアルキル基を有し、炭素数 4～12 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%である テトラアルコキシシラン縮合物 (C2) を、SiO₂ 換算で 1.0～50.0 重量部、及び繰返し単位の数 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を
- 20 含有する、重量平均分子量 150～3500 の親水性アルコキシシラン化合物 (D) を固形分で 0.1～20 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

- 請求項 10 に記載の発明は、請求項 9 に記載の発明と同じ PU-II ベースを使用し、ポリオール化合物 (A2) の樹脂固形分 100 重量部に対してテ
- 25 トラアルコキシシラン縮合物 (C2) を 1.0～50.0 重量部、及びアミン化合物 (E) を固形分にて 0.02～5.0 重量部を含有することを特徴とするものである。

(A2) の重量平均分子量が 5000 より小さい場合は、塗料として適度

な粘性が得られず、各塗膜物性に劣り、逆に150000より大きい場合は、塗膜の鮮映性や光沢の低下が見られるので好ましくない。また、水酸基価が15 KOHmg/gより小さい場合には、架橋密度が低いため、各種塗膜物性、耐汚染性が劣り、逆に、100 KOHmg/gより大きい場合は、架橋密度が高くなり、塗膜の耐久性、可撓性が十分でなくなると共にテトラアルコキシシラン縮合物(C2)の表面配向性が阻害されるため好ましくない。

(A2)成分のSPは、6.5~9.5のものを使用するが、このようなSPのものをを使用することにより、弱溶剤とよばれる溶解力の弱い溶剤類にも溶解および／又は分散可能となり、弱溶剤形の塗料とすることができる。

10 勿論、溶解力の強い強溶剤に溶解して使用することも可能である。

このようなポリオール化合物(A2)を使用したウレタン樹脂系塗料中では、通常のアシルシリケートは相溶性が悪く、表面配向性が悪く、塗膜が汚染されてしまうのに対して、本発明によれば相溶性が良好で表面配向性に優れ、塗膜が親水性となるので、非汚染性に優れた塗膜とすることが可能である。さらに、優れた塗膜諸性能を持つ塗料組成物とすることができるものである。

さらに、親水性アルコキシシラン化合物(D)を加えることにより、ごく初期より塗膜表面が親水性となり耐汚染性に優れ、染み込み抵抗性にも優れた非汚染塗料組成物とすることが可能になる。

20 (E)アミン化合物を添加する組成物とすることも好ましく(請求項10、11)、非汚染塗料組成物を塗り重ねた際に、層間密着性が良くなるという効果も発揮される。

請求項9ないし11記載の塗料組成物においては、塗料組成物中の全溶剤のうち、50重量%以上が脂肪族炭化水素であることが好適であり、リフティングが起こらず、特に補修工事などに好適であり、しかも環境への影響が25 少なくできる。

(3)については、特に請求項7、8、19に記載される。

請求項7に記載の発明は、請求項1に記載の非汚染塗料組成物において、

前記ポリオール化合物（A 1）がガラス転移温度（T_g）が15～100℃のポリオール化合物であり、かつポリイソシアネート化合物（B 1）が固形分のイソシアネート基濃度が3～15重量%であるポリウレタン形成成分（PU-Ⅲ）であり、（G）重量平均分子量が300～3000、水酸基価が30～550 KOHmg/gのポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオールを前記ポリオール化合物（A 1）の固形分100重量部に対して固形分で1～20重量部含有することを特徴とするものである。

本発明においては請求項1に記載の発明に加えて、ポリオール化合物（A 1）のT_gを限定する。可撓性を有する塗膜の場合においてはT_gが15℃より低い場合は、汚染物質の物理的付着が生じ、耐汚染性が劣り、耐候性も悪くなる。逆に、100℃より高い場合は、塗膜が固くなるので下地のクラック追従性がなくなるため、結果として防水性に劣るものとなり好ましくない。

また使用するポリイソシアネート化合物（B 1）は、固形分100%のときのNCO含有比が3～15%、より好ましくは8～12%のものを使用する。

NCO含有比が3%未満のときは、ポリイソシアネート化合物を大量配合しなければならず、結果として塗膜の耐久性が悪くなるので好ましくない。逆に、NCO含有比が15%より大きい場合は、塗膜が固くなりすぎるため、当初の目的である弾性タイプの塗膜にはならず、防水性能が得られない。

ポリカプロラクトンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオール（G）成分は、重量平均分子量が300未満の場合は、塗膜の柔軟性に欠け好ましくない。逆に、3000より大きくなると、仕上がり感や作業性に問題がでてくるので好ましくない。

このような（G）成分は、（A 1）成分の固形分100重量部に対して1重量部より少ないと、塗膜の柔軟性に欠け好ましくなく、20重量部を越える場合には、塗膜の耐候性が低下する。

アルキル基が、炭素数 1～2 と炭素数 3～10 のものが混在した特定構造のテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) 成分が上述のような効果を発揮し、弾性に優れると共に塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成可能な塗料組成物が得られる。請求項 8 記載の発明は、請求項 7 に記載の非汚染塗料組成物であって、さらに前記ポリオール化合物 (A1) の固形分 100 重量部に対して、重量平均分子量 150～3500 であって繰り返し単位の数 2～40 のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物 (D) を 0.1～20 重量部添加したことを特徴とするものである。

前述のように塗膜形成直後の汚染防止性能が特に著しく改善される。

10 (4) については請求項 13～15、19 に記載される。

請求項 13 に記載の発明は、非汚染塗料組成物であって、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、ガラス転移温度が 0～100℃であるアクリル系共重合樹脂 (AC) の樹脂固形分 100 重量部に対して、テトラアルコキシシラン縮合物 (C1) が SiO₂換算で 1～30 重量部を部含有することを特徴とするものである。

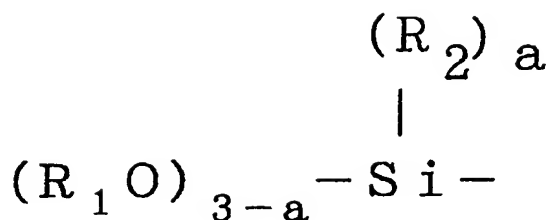
上記の構成により、塗膜形成直後よりその表面が親水性となり、汚れの染み込み抵抗性にも優れるため、汚染物質を洗い流すソイルリリース効果を、塗膜形成後ごく初期より発揮し、かつ塗膜物性の良好な非汚染型のアクリル樹脂系塗料組成物を得ることができる。

20 請求項 14 に記載の発明は、請求項 13 記載の塗料組成物にさらに繰り返し単位が 2～40 の、ポリアルキレンオキサイド鎖を含有する、重量平均分子量 150～3500 の親水性アルコキシシラン化合物 (D) が、固形分で 0.1～20 重量部添加したことを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

25 親水性アルコキシシラン化合物 (D) の添加により、より一層初期の汚染防止性能に優れた非汚染型のアクリル樹脂系塗料組成物を得ることができる。

(5) については請求項 16～19 に記載される。

請求項 16 に記載の発明は、一般式 (化学式 1)



5

(式中 R_1 は炭素数1～10のアルキル基、 R_2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0、1または2を示す)

10

で表される基を含有する、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂 (AS) の固形分100重量部に対して、テトラアルコキシシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物中のアルキル基が炭素数1～2と炭素数3～10のものが混在しており、その混在比率が炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50%である化合物(C1)を、 SiO_2 換算で1.0～20.0重量部、より好適には1.0～10重量部 (請求項17) 含有することを特徴とする非汚染塗料組成物に関するものである。

本発明の特徴は、従来のアルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂や
20 テトラアルコキシシランを含む非汚染塗料組成物よりさらに塗膜形成直後よりの汚染防止性能が優れ、かつその汚染防止性能が従来よりも少ないアルコキシシリル基濃度もしくはテトラアルコキシシラン系化合物の添加量で得られるために、塗膜の性能上、またコスト上有利な汚染塗料組成物が得られる。化合物(C1)のアルキル基の部分が、炭素数1～2のものと炭素数3～
25 10のものが混在していることにより、他の場合と同様に(AS)成分との相溶性が飛躍的に向上し、表面配向性に優れ、塗膜物性の優れた非汚染塗膜が形成できる。

請求項16又は17に記載の非汚染塗料組成物には、さらに重量平均分子

量 150～3500 であって繰り返し単位の数 が 2～40 のポリアルキレン
オキサイド鎖を含有する、親水性アルコキシシラン化合物 (D) を固形分
0.1～20 重量部添加することが好適である。

上述の場合と同様に 0.1 未満では十分な添加効果が得られず、20 を越
5 えると樹脂成分との相溶性、硬化塗膜の耐水性が十分ではなくなる。

上述のように本発明はアルコキシシラン縮合物 (C1)、(C2) を使用
することを大きな特徴とするが、置換アルキル基は (C1) (C2) で異な
り、またその好ましい最大添加量も異なる。これは対象とする樹脂成分によ
り相溶性や硬化塗膜に与える物理特性が異なるためであり、樹脂に応じて最
10 適な組合せ、添加量が実験に基づき決定される。

上述の親水性アルコキシシラン化合物 (D) のアルキレンオキサイド鎖は、
エチレンオキサイド鎖であることが高い親水性を得ることができ特に好まし
い。

15 図面の簡単な説明

図 1 は塗膜の雨筋汚染性を評価するために使用するアルミニウム板の形状
を示したものである。

a : 暴露した際に垂直となる面

b : 暴露した際に上面となる面

20 α : 折り曲げ角度 (135°)

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその実施の形態に基づき詳細に説明する。

本発明の非汚染性塗料組成物に使用する原料化合物は以下の通りである。

25 (i) ポリウレタン形成材料 (PU-I、PU-II、PU-III)

(i-1) ポリオール化合物 (A1)

本発明におけるポリオールは、ポリウレタン技術分野、特にポリウレタン
樹脂塗料の技術分野において一般的に使用されるポリオールを意味し、硬化

剤であるポリイソシアネート化合物と混合・反応することにより、非汚染塗料組成物より形成される非汚染塗膜において、塗膜形成主要素となるものである。

このようなポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステル

5 ポリオール、アクリルポリオール等がある。以下に各ポリオールを例示する。

① ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、
10 シュークロース等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の1種又は2種以上を付加して得られるポリオール類、および、前記多価アルコールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得られるポリオキシテトラメチレンポリオール類が例示できる。

15 ② ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールあるいはその他の低分子量多価アルコールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、
20 イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体、プロピオラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の開環エステル類の開環重合体等のポリオール類が例示できる。

25 ③ アクリルポリオール

アクリルポリオールは水酸基を有する単量体とアクリル系単量体や必要に応じてその他の単量体を共重合したものであり、重合体分子中に水酸基を有するものは特に限定なく使用できる。

水酸基を有する単量体としては以下のものが例示できる。

・アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸の同様なヒドロキシアルキルエステル、：アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 β -ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 β -ヒドロキシペンチル等。

・グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸モノエステル類。

・N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アリールアルコール等。

上記の水酸基含有単量体と共重合するアクリル系単量体としては以下のものが例示できる。

・アクリル系単量体：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-ドデシル、メタクリル酸ラウリル等。

・その他の単量体：スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート、VeoVa、塩化ビニル、塩化ビニリデン等。

上記の単量体において、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル等の使用が特に好ましい。

④ その他のポリオール

その他、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、アクリロニトリルやスチレン等の重合体をビニル付加ないし分散せしめたポリマーポリオール、ウレア分散ポリオール、カーボネートポリオール等が本発明のポリオールとして使用することが可能である。

特に、本発明の組成物から形成される非汚染塗膜の耐候性を考慮した場合には、アクリルポリオールを使用することが望ましい。

⑤ フッ素含有共重合体

10 本発明でいうフッ素含有共重合体とは、フルオロオレフィン、ビニルエステルとビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを必須構成成分として共重合して得られるものをいう。ここでフルオロオレフィン、ビニルエステル、ビニルエーテルは、以下のような化合物である。

⑤-a フルオロオレフィン

15 本発明で使用するフルオロオレフィンの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン類、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどが挙げられる。

⑤-b ビニルエステル

20 本発明において上記フルオロオレフィンと共重合するビニルエステルとしては、一般に市販されているものが使用可能であるが、価格、特性等の点で、ベオバー 9、ベオバー 10（シェル化学社製）などが好適である。また、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなども使用可能である。

25 ⑤-c ビニルエーテル

本発明において使用するビニルエーテルとしては、アルキルビニルエーテル類、グリシジルビニルエーテル等のグリシジル基を有するモノマーが例示でき、ヒドロキシビニルエーテルに 2 塩基酸無水物を反応させてカルボキシ

ル化したモノマーを使用してもよい。またテトラフルオロビニルエーテルなどのモノマー、アミノ基を有するビニルエーテルも使用できる。ビニル基を2以上有するビニルエーテルも必要に応じて使用できる。

⑤-d 水酸基含有モノマー

- 5 含フッ素重合体に水酸基を付与するために共重合するモノマーとしては、上述のアクリルポリオールに例示した単量体が可能である。

⑤-e 必要に応じて共重合可能なモノマー

上記の必須の成分以外に、必要に応じて選択して共重合できる単量体としては上述のアクリルポリオールに例示した単量体が可能である。

- 10 上述のフッ素含有共重合体は、水酸基を有しているが、その水酸基の一部を重合体形成後2塩基酸無水物によりカルボキシル化してもかまわない。また、このフッ素含有共重合体は、他の原料、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂などと混合して使用してもかまわない。

- 15 本発明のフッ素含有共重合体(A')は数平均分子量が3000～30000、フッ素含量が10～30重量%、水酸基価が30～100KOHmg/g、ガラス転移温度が0～70℃で溶剤可溶性ものの使用が好ましい。

- 数平均分子量が3000より小さい場合は、硬化剤との反応性に乏しく、
20 また各塗膜物性に劣り、逆に、30000より大きい場合は、後述するポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物またはテトラアルコキシシラン縮合物との相溶性が劣るため好ましくない。

- また、フッ素含有量が10重量%より小さい場合は、得られる塗膜の耐候性が充分でなく、逆に、30重量%より大きい場合は、塗膜の硬化性、可撓
25 性が劣り、高い光沢値が得られないため好ましくない。

一方、水酸基価が30KOHmg/gより小さい場合は、架橋密度が低い
ため、各塗膜物性、耐汚染性が劣り、逆に、100KOHmg/gより大きい場合は、架橋反応による硬化収縮が大きくなるため耐久性が低下する。

さらに、ガラス転移温度が0℃より低い場合は、表面硬度が不十分で汚染物質の物理的付着を招き、洗浄すら不可能な永久的な汚れを生じる。逆に、70℃より大きい場合は、塗膜の可撓性に劣り、経時でワレなどを生じるため好ましくない。

5 (i-2) ポリオール化合物 (A2)

(A2) 成分は、非水系溶剤中に溶解しているか、または分散しているものであるが、溶解しているものを溶解形ポリオール、分散しているものを非水ディスパージョン形（以下、「NAD形」という）ポリオールと、2つに分類することができる。

10 ① 溶解形ポリオール

溶解形ポリオールは、非水系溶剤中に溶解可能なものであって、具体的には、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオールであり、例えばアルキドポリオール、アクリルポリオール、アクリル化アルキドポリオール、ポリエステルポリオールあるいはポリブタジエンオリゴマーなどがあげられる。

- 15 非水系溶剤中に溶解せしめるのに適し、SPが6.5～9.5のポリオールの形態としては、油長40%以上を有するアルキドポリオール、あるいはp-tert-ブチル安息香酸など溶剤に対して親和性の高い原料を含むアルキドポリオールや、イソブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレートなど溶解力の弱い溶剤に対して親和性の高い原料を含むアクリルポリオールをあげることができる。

20 ② NAD形ポリオール

NAD形ポリオールは、非水系溶剤中に樹脂粒子として分散しているものであり、非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分と溶解しない樹脂部分の両方を合わせ持っているものである。

- 25 非水系溶剤に溶解可能な樹脂部分とは、非水系溶剤への溶解度が99.0重量%以上のものである。これは、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤へ溶解するものであればよい。

逆に、非水系溶剤に溶解しない樹脂部分とは、非水系溶剤へ全く溶解しな

いか、又は極少量（例えば、溶解度が1.0重量%未満）のものである。これも、非水系溶剤の種類によるため、最終的に分散させる非水系溶剤にほとんど溶解しないものを用いる。

具体例としては、アクリルポリオールを溶解可能な樹脂部分に用いたNAD

5 形ポリオールが挙げられる。

本発明においては、(A2)成分として溶解形ポリオール又はNAD形ポリオールを単独で用いるか、又は併用して用いることが可能である。

(A2)成分のSPは、6.5～9.5のものを使用するが、このようなSPのものを使用することにより、弱溶剤とよばれる溶解力の弱い溶剤類に
10 も溶解および／又は分散可能となり、弱溶剤形の塗料とすることができる。勿論、溶解力の強い強溶剤に溶解して使用することも可能である。

(i-3) ポリイソシアネート化合物

① ポリイソシアネート化合物 (B1)

本発明では、ポリイソシアネート化合物を配合して架橋硬化させ非汚染塗
15 膜を形成するが、(PU-I)、(PU-III)に使用されるポリイソシアネート化合物 (B1) としては、以下のものが使用可能である。

トルエンジイソシアネート (TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソ
シアネート (pure-MDI)、ポリメリックMDI、キシリレンジイソ
シアネート (XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、イ
20 ソホロンジイソシアネート (IPDI)、水添XDI、水添MDI等のイソシアネートモノマーをアロファネート化、ビュレット化、2量化（ウレチジオン化）、3量化（イソシアヌレート化）、アダクト化、カルボジイミド化反応等により、誘導体化したポリイソシアネート化合物、および、それらの混合物。

25 特に、形成される塗膜の黄変を考慮すると、脂肪族系もしくは脂環族系のポリイソシアネート、又はこれらの混合物を使用することが望ましい。

本発明の塗料組成物は、一般的に使用されるポリウレタン樹脂塗料同様に、NCO基を有する成分と水酸基を有する成分との少なくとも2成分系の塗料

とし、使用に際してこれらの複数成分を所定量で混合して使用するものとすることが好ましい。

さらに、これらのポリイソシアネートは、アルコール類、フェノール類、 ε -カプロラクタム、オキシム類、活性メチレン化合物類等のブロック剤を用いたブロックイソシアネートの形態でも使用できる。これらのポリイソシアネートも活性水素を含有しない溶剤による溶液として使用されるのが好ましい。

前述のブロックイソシアネート化合物を使用した場合は、非汚染塗料組成物の各成分を1パックにすることが可能であり、この1パックタイプの塗料を使用した場合は、塗装後加熱等によりブロック剤を解離させることによりNCOを発生させて塗膜を架橋・硬化させることができる。この場合に、イソシアネート基と水酸基の反応促進のために通常使用される触媒を添加することが好ましい。

請求項7、8に記載のポリイソシアネート化合物(B2)は上記例示の化合物より固形分のイソシアネート基濃度が3～15wt%のものを選択して使用する。

(PU-I)、(PU-III)をベースとする系においてはこれらのポリイソシアネートとポリオール化合物やフッ素含有共重合体等との混合は、NCO/OH当量比(イソシアネート基と水酸基の当量比)で0.6～1.4、より好ましくは0.8～1.2となるような比率で行う。このときNCO/OH比が上記範囲の下限未満の場合は塗膜の硬化性、耐久性が低下すると共に、いわゆる汚染回復性、即ち汚れの洗い流し効果も低下し、汚れの染み込み抵抗性が十分でなくなる。逆に上限を越える場合は過剰のNCOが水分と反応してCO₂を発生して塗膜に気泡が発生し、仕上がり感が低下し、もしくは初期の乾燥性が悪化し、却って初期汚染防止性能が低下する。

0.8～1.2の範囲では使用原料の種類の変更、ロット変動等があっても安定した塗膜が得られ、請求項8に記載の塗料は良好な弾性を発揮する。

② ポリイソシアネート化合物(B2)

請求項 9～12 に記載の (PU-Ⅱ) ベースの塗料組成物において使用するイソシアネート化合物 (B2) は一般にイソシアネート硬化剤と称されるものが好適であり、架橋硬化により非汚染塗膜を形成する。

このような硬化剤としては、バーノック DN-990、同 DN-991、
5 同 DN-992 (共に大日本インキ化学工業株式会社製)、デュラネート TSA (旭化成工業株式会社製)、タケネート D-177N (武田薬品工業株式会社製)、デスモデュール Z-4270 (住友バイエルウレタン株式会社製) などが例示できる。これらの硬化剤は、溶解力の弱い溶剤へも溶解するので、好適に使用できる。

- 10 その他、トルエンジイソシアネート (TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート (pure-MDI)、ポリメリック MDI、キシリレンジイソシアネート (XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、水添 XDI、水添 MDI 等のイソシアネートモノマーをアロハネート、ビウレット、2 量化 (ウレチジオン)、
15 3 量化 (イソシアヌレート)、アダクト化、カルボジイミド反応等により、誘導体化したもの、及びそれらの混合物などを溶解力の強い溶剤に溶解して使用することも可能である。(PU-Ⅱ) ベースについてはポリオール化合物と同様に弱溶剤に溶解して使用することも好適である。

- 請求項 9～12 に記載の (PU-Ⅱ) の系においては NCO/OH 当量比
20 で 0.7～2.0、好ましくは 0.9～1.4 の範囲であることが好ましい。(PU-Ⅰ) の場合と同じ理由である。

(ii) テトラアルコキシシラン縮合物 (C1)、(C2)

- 本発明において使用するテトラアルコキシシラン縮合物 (C1) は、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～20 の縮合物であり、かつ該縮合物は
25 炭素数 1～2 アルキル基と炭素数 3～10 のアルキル基を有し、炭素数 3～10 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5～50 当量%であることを特徴とするものである。また、テトラアルコキシシラン縮合物 (C2) は、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4～20 の縮合物であり、かつ該縮合

物は炭素数 1 ～ 3 アルキル基と炭素数 4 ～ 12 のアルキル基を有し、炭素数 4 ～ 12 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5 ～ 50 当量%であることを特徴とするものである。

- 前述の縮合物については、高縮合度（平均縮合度が 20 より大きいもの）、
- 5 高分子量のものは、製造が難しく、粘度上昇等により取り扱いが不便であるため好ましくない。逆に、平均縮合度が 3 以下で、低分子量のものは、揮発性が高くなりやはり取り扱いが不便であるため好ましくない。

- また前述の縮合物のアルキル基の部分が炭素数が 1 ～ 2 のアルキル基（（C2）の場合には 1 ～ 3 のアルキル基）のみの場合、表面配向性が十分
- 10 でなく、耐汚染性についても満足いくものではない。また、炭素数が 3 ～ 10 のアルキル基のみの場合は、加水分解を起こしにくくなる傾向にあるため非汚染効果が悪くなり好ましくない。炭素数 11 以上（（C2）の場合には 13 以上）のアルキル基が存在する場合も耐汚染性が低下するので好ましくない。また、アルキル基の炭素数が大きくなればなるほど、前述した加水
- 15 分解反応は起こりにくくなる傾向にあるので、炭素数が大きいアルキル基ばかりが存在することも好ましくない。

- 本発明の（C1）、（C2）アルコキシシラン縮合物は、テトラアルコキシシランの 1 種以上を原料とし、以下①、②に記載する方法により製造することが可能であるが、これに限定されるものではない。結果的に、全体のアル
- 20 ルキル基のうち、約 5 ～ 50 当量%が炭素数 3 ～ 10 のアルキル基（（C2）の場合には 4 ～ 12 のアルキル基）であり、重量平均分子量が 250 ～ 3500 である縮合物となっていればよい。（C1）、（C2）は、樹脂ベースの特性、樹脂ベースとの相溶性等を実験し、選択される。

- （ii-①）原料であるテトラアルコキシシランとして炭素数 1 もしくは 2 の
- 25 アルキル基（（C2）の場合には 1 ～ 3 のアルキル基）を 1 種以上有するテトラアルコキシシランと炭素数 3 ～ 10 のアルキル基（（C2）の場合には 4 ～ 12 のアルキル基）を 1 種以上有するテトラアルコキシシランを使用するか、又は、炭素数 1 もしくは 2 のアルキル基（（C2）の場合には 1 ～ 3

のアルキル基)の1種以上と炭素数3～10のアルキル基((C2)の場合には4～12のアルキル基)の1種以上を有するテトラアルコキシシランを使用し、これを公知の方法により縮合させる方法。

本発明に使用するテトラアルコキシシラン縮合物を製造する原料として使用する炭素数3～10((C2)の場合には4～12)のアルキル基を有する親水性アルコキシシラン化合物の具体例としては、モノブトキシトリメトキシシラン、モノプロポキシトリメトキシシラン、モノペントキシトリメトキシシラン、モノヘキソキシトリメトキシシラン、ジブトキシジエトキシシラン((C2)の場合にはモノプロポキシトリメトキシシランは除外され、
10 ドデアコキシトリメトキシシランが使用可能である。)等の縮合物があげられるが、これに限定されるものではない。

また、炭素数1又は2のテトラアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等((C2)の場合にはモノプロポキシトリメトキシシランが使用できる。)がある。

15 (ii-②)テトラアルコキシシランの1種以上を平均縮合度4～20となるように公知の方法により縮合させて縮合物((a)成分)を得た後に、原料のアルコキシシランとは異なったアルキル基を有するアルコールとエステル交換反応させる方法。

炭素数3～10のアルキル基((C2)の場合には4～12のアルキル基)
20 を有するアルコール((b)成分)を用いて、(a)成分のアルキル基部分の約5～50%をエステル交換する方法によることもできる。

(a)成分としては、具体的にはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどの縮合物があげられる。

平均縮合度は4～20、重量平均分子量にて500～3500程度が好ま
25 しく、平均縮合度が大きくても小さくても、取り扱いが不便になるので好ましくない。

(b)成分としては、具体的にはn-プロピルアルコール((C2)の場合には除外される。)、n-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、

n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコール（（C2）の場合にはドデシルアルコールも使用できる。）等が例示でき、分岐した炭素鎖を有するアルコール類であってもよい。

- 5 (a)成分を(b)成分によりエステル交換する際には、(a)成分の全てのアルキル基(R5)を(b)成分のアルキル基(R6)にエステル交換してしまうのではなく、(a)成分のアルキル基のうち全体の約5～50%をエステル交換したものを使用する。

- この交換比率は、(a)成分の平均縮合度によって適宜調整するが(a)
10 成分のアルキル基のうち全体の約5～50%をエステル交換することにより、塗膜の耐汚染性が優れたものとして行うことができる。このエステル交換率が低くなると、耐汚染性が劣ってくる。また、エステル交換率が高くなると、加水分解反応を起こしにくくなり、塗膜が親水性になりにくく、耐汚染性が悪くなる傾向にある。

- 15 上述の、(C1)テトラアルコキシシラン縮合物は、(A1)ポリオールまたはフッ素含有共重合体の樹脂固形分100重量部に対して、SiO₂換算値で1.0～40.0重量部、好適には2.0～30.0重量部配合する。

- これは、1.0重量部未満では塗膜の親水性が十分でないため耐汚染性に劣り、40.0重量部を越えると、硬化塗膜の外観が悪化したり、クラック
20 が発生するといった問題が生じるためである。2.0～30.0重量部配合した場合には、材料組成等の影響が少なく、安定した特性を得ることができる。

- 本発明にいうSiO₂換算値とは、上述のアルコキシシラン類に含まれるSiが全てSiO₂となるとした場合の重量であり、実際の計算は、各アル
25 コキシシランやシリケートなどのSi-O結合をもつ化合物について、これらを完全に加水分解した後に、900℃で焼成した際にシリカ(SiO₂)となに残るシリカ残量比率(重量%)を測定し、下記の式に基づいて行った。

[SiO₂換算値] = [X] × [シリカ残量比率]

[X] : アルコキシシラン縮合物添加量。

(iii) アルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物 (D)

本発明の非汚染塗料組成物にはアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性
5 アルコキシシラン化合物を加えても良い。これは、(C1) アルコキシシラ
ン縮合物と併せて用いることにより、塗膜が更に親水性となり、優れた耐汚
染効果が得られるためである。また、併用することにより、特に塗膜の汚染
物質染み込み抵抗性に優れる非汚染塗料組成物とすることができる。

親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、アルキレンオキサイド基の繰り
10 返し単位と、少なくとも1個以上のアルコキシシリル基を有する化合物であ
る。

アルキレンオキサイド基繰り返し単位は、そのアルキレン部分の炭素数は
2~4であり、繰り返し数は2~40、好ましくは2~20である。

親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、その両末端がアルコキシシリル
15 基であってもよく、一端がアルコキシシリル基であって他端がその他の官能
基であってもよい。このような片末端に有することのできる官能基としては、
例えば、ビニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネー
ト基、メルカプト基などが挙げられる。また、該官能基は、アルコキシシリ
ル基との間にウレタン結合、尿素結合、シロキサン結合、アミド結合等を介
20 して結合されたものであっても良い。

このような親水性アルコキシシラン化合物 (D) は、例えば、ポリアルキ
レンオキサイド鎖含有化合物と、アルコキシシリル基含有化合物（以下「カ
ップリング剤」という）を反応させて合成したものが使用できる。

前記ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物は、分子量が150~3500
25 が好ましく、200~1500がさらに好ましい。分子量が100未満の場
合、硬化塗膜の親水性に劣り、降雨による汚染物質の洗浄効果が得られず、
分子量が3500を越える場合、塗膜の耐水性や硬度が低下する。分子量が
200~1500の範囲であれば、材料特性などの影響を受けることが少な

く、安定した特性が発揮される。

このようなポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンープロピレングリコール、ポリエチレンーテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ
5 リプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンジグリ
コール酸、ポリエチレングリコールビニルエーテル、ポリエチレングリコー
ルジビニルエーテル、ポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリエチレ
ングリコールジアリルエーテルなどが挙げられる。また、該ポリアルキレン
オキサイド鎖含有化合物は、1種もしくは2種以上の組み合わせから選択す
10 ることができる。

一方、ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の
合成に使用される前述のカップリング剤は、例えば、一分子中に、少なくと
も1個以上のアルコキシシリル基とそのほかの置換基を有する化合物である。
カップリング剤としては具体的には、例えば、 β -(3,4エポキシシクロ
15 ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジ
エトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N- β
(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (ア
ミノエチル) γ -アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプ
ロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、イソ
20 シアネート官能性シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシ
プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

(D)ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の
合成は、特に限定されないが、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物とカ
25 ップリング剤とを別々に用意し、例えば重合性二重結合を有する各化合物に
ついてはラジカル重合開始剤を用いて共重合させる他、アミノ基/エポキシ
基、イソシアネート基/水酸基またはイソシアネート基/アミノ基等の付加
反応などを利用した公知の方法によって合成することができ、また、第1級、

または第2級アミノ基等の活性水素基を有するアルコキシシリル化合物にエチレンオキサイドを開環付加せしめる方法によっても合成可能である。以下にその合成手段を例示的に説明する。

- ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の合成法
- 5 として、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させる場合は、重合性二重結合を有するポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物の少なくとも1種以上と、カップリング剤の少なくとも1種以上を非反応性の適当な溶媒中で反応させて得る事ができる。この際、使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、2,
- 10 5-ジ（パーオキシベンゾエート）ヘキシン-3, 1, 3-ビス（*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーベンゾエートなどのパーエステル化合物、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾブチレートなどのアゾ化合物、および有機過酸化物などが挙げられる。また、重合性二重結合を有するポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、例
- 15 えば、ポリエチレングリコールビニルエーテルを用いることができ、カップリング剤には、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランおよび γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを単独もしくは2種以上の組み合わせで使用できる。
- 20 イソシアネート／ポリオール付加反応により合成する場合、例えばポリアルキレンオキサイド鎖含有化合物には、ポリエチレングリコールなどの末端にヒドロキシル基を有する化合物と、カップリング剤にはイソシアネート含有カップリング剤などのイソシアネート基を有する化合物を混合し合成させる。この合成方法においては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマ
- 25 レートまたはジオクチル錫ジマレートなどの反応触媒を使用することも可能である。

上述の反応によって合成される（D）ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物としては、ポリアルキレンオキサイド鎖含有化

合物の両末端にカップリング剤を付加したものが得られるが、これらは、それぞれ単独で使用してもよく、また、混合物として使用してもよい。

- これら (D) ポリアルキレンオキサイド鎖含有親水性アルコキシシラン化合物の中で、ポリアルキレンオキサイド鎖がエチレンオキサイド鎖であり片
5 末端が水酸基であるものが、本発明の非汚染効果、すなわち耐汚染性ならびに染み込み抵抗性等が高いため最も好ましい。

- 親水性アルコキシシラン化合物 (D) の配合割合は、(PU-I)、
(PU-III) においてはポリオール化合物 (A1) の、(PU-II) においてはポリオール化合物 (A2) の、そしてアクリル系共重合樹脂 (AC) に
10 においてはアクリル系共重合樹脂 (AC) の、それぞれの樹脂固形分 100 重量部に対し、固形分で 0.1~20 重量部、好ましくは 0.2~10 重量部である。0.1 重量部未満では効果が見られず、20 重量部を越えると、樹脂との相溶性や硬化物の耐水性などが劣り好ましくない。

(iv) アミン化合物 (E)

- 15 (iv-①) 本発明の非汚染塗料組成物は、アミン化合物 (E) を添加することにより、形成された塗膜の層間密着性を高めることができ、リコート性を向上できる。その結果、強固で耐久性に優れた非汚染性塗膜が得られる。

かかる目的のために添加できるアミン化合物としては、以下の化合物が例示される。

- 20 ・第1級、第2級アミン：エチルアミン、ジメチルアミン、ジアミルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等。
- ・第3級アミン：トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等。
- 25 ・アルカノールアミン：エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルフェニルエタノールアミン
- ・その他のアミン類：ピリジン、モルホリン、カプロラクタム等。
- ・アミノシラン類：アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルジエト

キシシラン、 n -トリメトキシシリルプロピル-エチレンジアミン、 γ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等。

上記のようなアミン化合物の中でも、特に第3級アミン化合物が最も好適に使用することができる。第3級アミンの中でも炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルカノール基、炭素数1~5のアミノアルキル基、アルコキシシリル基を有する炭素数1~5のアルキル基から選択される、同一又は異なった官能基を有する第3級アミンが特に好適である。その理由は、アミン化合物が第一級アミン、第二級アミンの場合はNH基が存在し、この水素原子は活性であり、イソシアネートのNCO基と反応しやすいためである。NH基とNCO基が反応すると尿素結合が形成されるが、NH基とNCO基の反応による尿素結合の生成はOH基とNCO基が反応してウレタン結合を生成するよりも早く、従って、NH基の存在はウレタン結合の生成反応を阻害し、塗膜の性質に多少影響を及ぼすためである。しかし、たとえNH基が存在していたとしても、アミン化合物の添加量を考慮すれば実用上は大きな問題とはならない。

アミン化合物(E)の混合比率は、(PU-I)、(PU-III)においてはポリオール化合物(A1)の、(PU-II)においてはポリオール化合物(A2)の、そしてアクリル系共重合樹脂(AC)においてはアクリル系共重合樹脂(AC)の、それぞれの樹脂固形分100重量部に対し、0.02~5.0重量部であり、好適には0.05~2.0重量部である。アミン化合物が0.02重量部より少なくなると効果が得られないので好ましくない。一方で5.0重量部より過剰に添加した場合は、塗膜の耐候性が低下し実用性に欠けるものになる。

このアミン化合物(E)は、通常の塗料用原料と同様にして取り扱い、固形のものであれば分散前に添加し、液状であれば分散前又はその後の溶解時に添加すればよい。

(iv-②) 第3級アミノ基含有ポリオールアクリルポリオール

本発明の非汚染塗料組成物は、前述したような(A 1)ポリオールやフッ素含有共重合体を使用するが、アミン化合物(E)を添加する代わりに、第3級アミノ基含有アクリルポリオール又は第3級アミノ基含有フッ素含有共重合体を使用することによってもリコート性を向上できる。第3級アミノ基の存在によりアミン化合物を添加したのと同じ効果が得られる。

請求項1、2、3に記載のポリオール化合物(A 1)と共に、またはこれに替えて使用する第3級アミノ基含有アクリルポリオールとしては、ポリウレタン技術分野において一般的に使用されるアクリルポリオールのうち、第3級アミノ基を含有するものを使用することができる。このようなアクリルポリオールとしては、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル、および重合性不飽和結合含有の第3級アミン化合物、さらにこれらと共重合可能なモノマーとの共重合体がある。

このような水酸基を含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの例としては、アクリルポリオールの項において例示した化合物が使用される。

一方、重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体の例としては、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート等があげられる。

これらの中で特に好ましいのは、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレートである。

次に上述のようなヒドロキシ基を含有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルと共重合可能な他のモノマーとしては、同様にアクリルポリオールの項にて例示した化合物が使用できる。

これらの中で特に好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル等である。

請求項2、3に記載のフッ素含有共重合体に替えて、又はこれと共に使用

する第3級アミノ基含有フッ素含有共重合体としては、フッ素樹脂技術分野において一般的に使用されるフッ素含有共重合体のうち、第3級アミノ基を含有するものを使用する。

このようなフッ素含有共重合体は、基本の構成モノマーであるフッ素モノマーと共重合モノマーに加えて、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体を共重合して作製する。この共重合において使用するフッ素含有単量体は、前述したフッ素含有共重合体で使用されるような一般的なフッ素含有モノマーを使用することができる。

また、共重合モノマーについても、前述のビニルエーテル、ビニルエステル、アクリル系単量体等が使用でき、水酸基含有のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび重合性不飽和結合含有の第3級アミン含有単量体については前記第3級アミノ基含有アクリルポリオール製造において例示した単量体を使用できる。

15 (v) アクリル系共重合樹脂 (AC)

本発明請求項13～15における(AC)アクリル系共重合樹脂は、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、ガラス転移温度が0～100℃であるアクリル系共重合樹脂を使用する。

(AC)成分は、前述のアクリルポリオールの原料として例示した単量体の中から適宜選択、組み合わせる共重合させ、非水系溶媒中に溶解及び／又は分散させたものを使用する。このとき、選択するモノマーのうち少なくとも1種以上がアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーであるように、モノマーの選択を行う。

例示できる。

(AC)成分を溶解及び／又は分散させる非水系溶媒としては、一般的な有機溶剤を使用できるが、例としては脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル、ケトンなどがあげられる。

このような非水系溶剤のうち、1種又は2種以上を組み合わせる使用すれ

よい。

(A C) 成分は、上記のようなアクリル系共重合樹脂のうち、ガラス転移温度が $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であるものを使用する。

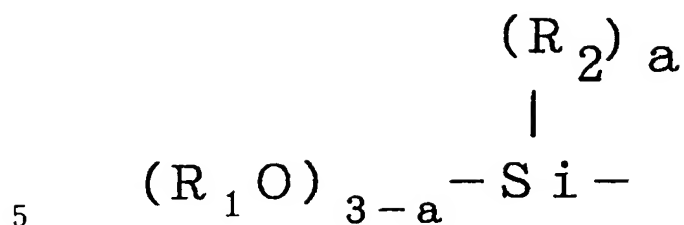
- 5 ガラス転移温度が 0°C 以下になると、タックと呼ばれる塗膜表面のべつきが発生してしまい、汚染物質の物理的付着が起こるなどして耐汚染性が無くなるので好ましくない。逆に 100°C より大きくなると、形成された塗膜の硬度が高くなるため、経時において表面にクラックと呼ばれるひび割れが発生するため好ましくない。

- 10 (A C) 成分をベースとした塗料において添加する (C 1) 成分中のアルキル基が、炭素数 $1 \sim 2$ と炭素数 $3 \sim 10$ のものが混在していることにより、表面配向性が良くなり、より少ない添加量でも優れた耐汚染効果を得ることが可能となる。(C 1) 成分の添加量が少なくなることにより、本発明による非汚染塗膜が硬質になりすぎることを防ぐ効果があり、さらにはより安価な塗料を製造することが可能となった。

- 15 このようにして製造した (C 1) 成分は、(A C) 成分の樹脂固形分 100 重量部に対して、 SiO_2 換算で $1 \sim 30$ 重量部、好適には $3 \sim 10$ 重量部配合することができる。(vi) アクリルシリコン樹脂ベース

- 20 本発明の非汚染塗料組成物における 1 成分である (A S) アルコキシシリル基含有アクリル共重合体 (以下、(A S) 成分という。) は、一般式 (化学式 1) で表されるアルコキシシリル基を 1 分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する重合体である。このアルコキシシリル基は、(A S) 成分の主鎖の末端または、側鎖に含まれていても良く、双方に含まれていても良い。(A S) 成分 1 分子中のアルコキシシリル基の個数が 1 個未満では、本発明の組成物から得られる硬化物すなわち塗膜の耐溶剤性が低下しやすく
25 なる。

(化学式 1)



(式中 R_1 は炭素数1～10のアルキル基、 R_2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0、1または2を示す)

10

(化学式 1) において式中、 R_1 は炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基であるが、 R_1 の炭素数が10を越えると、アルコキシシリル基の反応性が低下し、 R_1 がアルキル基以外、例えばフェニル基、ベンジル基の場合にも反応は低下する。

15 R_1 で表されるアルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等があげられる。また前記式中 R_2 は、水素原子、または炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、アリール基、アラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基である。

20 R_2 で表される炭化水素基において、アルキル基の具体例としては、 R_1 と同様の基が挙げられ、アリール基の具体例としては、例えばフェニル基などが挙げられ、アラルキル基の具体例としては、例えばベンジル基などが挙げられる。

(A S) 成分は、その主鎖が実質的にアクリル共重合体鎖からなるために、
25 その硬化物の耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れている。さらに、(A S) 成分において、アルコキシシリル基が炭素原子に結合していれば、得られる硬化物の耐水性はより一層優れたものとなり、耐アルカリ性、耐酸性なども優れたものとなる。

また、(A S)成分の数平均分子量は、本発明の組成物から得られる硬化物の耐久性などの物性の点から、1000～50000が好ましく、3000～25000がさらに好ましい。

(A S)成分は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体などのアクリル系モノマーと、アルコキシシリル基含有モノマーとの共重合により得ることができる。

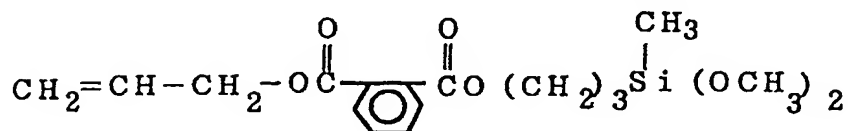
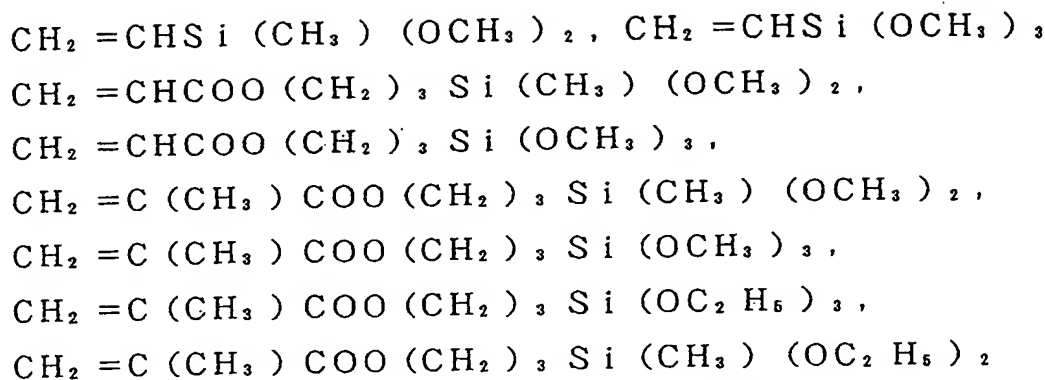
アクリル系単量体としては、既にアクリルポリオール原料として例示した単量体が使用される。さらに下記に例示する単量体も使用可能である。

・ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メタクリルアミド、 α -エチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロールメタクリルアミド等。

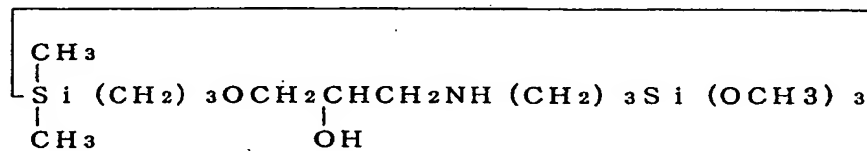
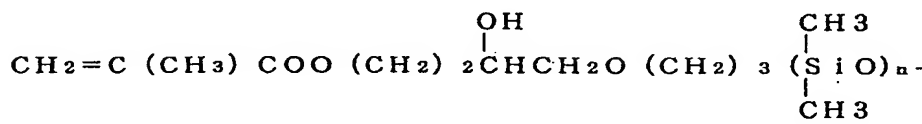
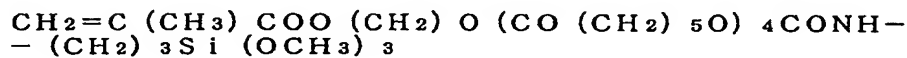
・リン酸もしくはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなど。

また、前記アルコキシシリル基含有モノマーとしては重合性二重結合を有しているという事以外とくに限定はなく、その具体例としては、例えば、

(化学式 2)



(化学式 3)



(nは、1～11の整数)

などが挙げられ、末端にアルコキシシリル基をウレタン結合あるいはシロキサン結合を介して有するアクリルレートまたはメタアクリレートなども含まれる。

(A.S) 成分中におけるアルコキシシリル基含有モノマーの割合は、組成物の硬化性や塗膜の耐久性などの点から5～90%が好ましく、10～70%がさらに好ましい。

(A S) 成分中には、50%を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成されたセグメントを含んでいてもよく、メタクリル酸誘導体以外のモノマーに由来するセグメントを含んでいてもよい。

このモノマーに限定はなく、その具体例として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、それらの酸無水物（無水マレイン酸など）、または、それらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物、イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル化合物、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物などが挙げられる。

これらアルコキシシリル基含有モノマーの少なくとも1種以上と、ラジカル重合性モノマーの少なくとも1種を、非反応性の適当な溶媒中で混合し、ラジカル重合開始剤を用いて共重合させることによってアルコキシシリル基含有アクリル共重合体を得ることができる。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、2,5-ジ（ペルオキシベンゾエート）ヘキシン-3,1,3-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーベンゾエートなどのパーエステル化合物、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾブチレートなどのアゾ化合物、および有機過

酸化物などが挙げられる。

(vii) アルコキシシリル基の加水分解・縮合用触媒 (H)

本発明に必要なに応じて使用される (H) 成分としては具体的に以下の化合物が例示される。

5 ・有機スズ化合物：ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、オクチル酸スズなど。

・リン酸

・リン酸エステル：モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなど。

・エポキシ基含有化合物：プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等。

・エポキシ化合物とリン酸および／またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物等。

・有機酸、酸無水物：マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメット酸、ピロメット酸、並びにこれらの酸無水物、p-トルエンスルホン酸等。

また、これらの酸性触媒とアミンとの混合物または反応物も含まれる。例えば、ヘキシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類が挙げられるが、有機スズ化合物が好ましく、特に塗膜形成初期における塗膜表面の親水性化に優れることからマレート系有機スズ化合物がより好ましく用いられる。

(H) 成分の使用量には特に限定はないが、(A) 成分の樹脂固形分 100 重量部に対して、通常 0.1～20 重量部が適当であり、0.1～10 重量

部がさらに好ましい。これは、(D)成分の使用量が0.1重量部未満になると、硬化性が低下する傾向があり、20重量部を超えると塗膜の外観性が低下する傾向があるためである。

(viii) 溶剤

- 5 本発明の非汚染塗料組成物には塗料の分野において使用される塗料は特に限定なく使用することができる。以下の有機溶剤が例示される。

ただし、イソシアネート化合物を使用する塗料においては、イソシアネート基と反応する活性水素を有する溶剤は好ましくない。

- ・脂肪族炭化水素：n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ノナン、
- 10 デカン、ウンデカン、ドデカン等
- ・脂環族炭化水素：シクロヘキサン、テトラリン等
 - ・芳香族炭化水素：トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等
 - ・エステル系化合物：酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等
 - ・ケトン系化合物：メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロ
- 15 ヘキサノン等・その他：テルピン油、ミネラルスピリッツ、エチルセロソルブアセテート等

(PU-II)に使用する溶剤であって、弱溶剤とは溶解能力のそれほど強くないものであり、上記のなかで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素等が該当する。

20 (ix) その他の添加剤

- a. 本発明の非汚染塗料組成物は、樹脂成形性成分とアルコキシシリル化合物等の必須成分のみからなるクリア塗料としても使用できるが、着色顔料を配合して、着色（エナメル）塗膜としてもよい。このような着色顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化第二鉄（ベンガラ）、
- 25 クロム酸鉛（モリブデートオレンジ）、黄鉛、黄色酸化鉄、オーカー、群青、コバルトグリーン等の無機系顔料、アゾ系、ナフトール系、ピラゾロン系、アントラキノ系、ペリレン系、キナクリドン系、ジスアゾ系、イソインドリノン系、ベンゾイミダゾール系、フタロシアニン系、キノフタロン系等の

有機顔料が使用できる。

- b. また、重質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、ホワイトカーボン、珪藻土等の体質顔料を添加することも可能である。特に、艶消し塗膜を形成する場合には、塗膜表面における非汚染効果を損なうことの最も少ないホワイトカーボン、珪藻土を使用することが最適である。なお、これらの無機物質を塗料に添加する際に、粉体表面をカップリング剤で処理したり、塗料にカップリング剤を添加することは好ましい手段である。

- 本発明の非汚染塗料組成物には、通常塗料に配合することが可能な各種添加剤を本発明の効果に影響しない程度に配合することが可能である。このような添加剤としては、可塑剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、希釈剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等があげられる。

- c. 用途に応じてニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラールなどの樹脂、その他塗料の分野において使用される公知の添加剤は限定無く使用することができる。

- d. また、本発明の塗料組成物は溶剤類を加え適宜希釈することが可能であるが、この溶剤類としては、ポリイソシアネート化合物（B 1）と反応しないようなものであれば特に限定はされず、芳香族系炭化水素、エステル系、ケトン系、脂肪族系炭化水素等の溶剤を用いることができる。

- その他、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、シクロヘキサン等の単独又は混合物からなるケトンをポリイソシアネート化合物（B 1）の溶剤として用いることにより、貯蔵安定性が向上できる。
- さらに、保存容器内に浸入する水分によりイソシアネート基が反応し不活性化することを防止するため、Additive TI（バイエル社製）等の水分除去剤を添加することが好ましい。

- e. なお、請求項 17、18 に記載のアルコキシシリル基含有アクリル共重

合樹脂ベースの非汚染塗料用組成物には、脱水剤および／またはアルキルアルコールを添加することができ、長期保存安定性が確保できる。

脱水剤の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メ
5 タクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの加水分解性エステル化合物が挙げられる。

アルキルアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノールのような低分子量アルコールが挙げられる。

これら、脱水剤およびまたはアルキルアルコールは、アルコキシシリル基
10 含有共重合体（A S）中に添加しておくのが好ましい。

脱水剤および／またはアルキルアルコールの使用量に特に限定はないが、（A S）成分の樹脂固形分 100 重量部に対し、0.5～20 重量部、好ましくはさらに 2～10 重量部が好ましい。なお、脱水剤とアルキルアルコールを併用すれば、保存安定性に顕著な効果が見られ、好ましい。

15 〔塗装適用用途、塗装方法〕

本発明の非汚染塗料組成物は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、主に建築物、土木構築物等の躯体の保護に使用するものである。このとき、本発明の非汚染塗料組成物は最終の仕上面に施され
20 ているものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理（下地処理等）を施した上に塗装することも可能であるが特に限定されるものではない。

この他、J I S A 6909（1995）において規定される建築用仕上げ塗材、とりわけ複層仕上げ塗材、厚付け仕上げ塗材の上塗り材に好適で
25 ある。また、各種パターン塗材の上塗り材、石調塗材の上塗り材、多模様塗料などの模様塗料の上塗り材としても有効に使用することができる。

また、本発明の非汚染塗料組成物は、各種添加剤類を加えて塗料化した後、ディッピング、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、フローコーター、

ロールコーター等種々の方法により塗装することができる。

(実施例)

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

5 なお、以下において重量部は単に部として表記した。

(合成例)

(合成例 I) アルコキシシラン縮合物 (アルキルシリケート縮合物) 合成例
メチルシリケート等のアルキルシリケート原料 100 部に対し、アルコール類を所定量、並びに触媒であるジブチル錫ジラウレート 0.03 部を添加
10 し、混合後、75℃にて8時間、脱メタノール反応を行い、アルコキシシラン縮合物 1~8 を合成した。

得られたアルコキシシラン縮合物について、使用したアルコール類の種類と添加量、エステル交換率、及び900℃にて焼成することにより得られるシリカ残量比率を表1、表16、表22に示した。

15 (合成例 II)

① ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 1 合成例

加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコール 200 (平均分子量 200 ; 和光純薬 (株) 社製) 20 部と、イソシアネート含有シランである Y-903.0 (日本ユニカー (株) 社製) 54.3 部を、ジブチル錫ジラウレート 0.05 部とを仕込み、
50℃にて8時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 1 を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下「GPC」という) のポリスチレン換算により測定した結果 800 であった。(表 3 にお
25 いては「PEO-アルコキシシラン化合物 1」と表示した。)

② ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物 2 合成例

加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコールグリシジルエーテルであるエポライト 40E (平均分子

量 170 : 共栄社化学 (株) 社製) 100 部と、アミノ基含有シランである A-1100 (日本ユニカー (株) 社製) 63.0 部とを仕込み、50℃にて 8 時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤 (2) を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有カップリング剤の重量平均分子量は、GPC のポリスチレン換算により測定した結果、980 であった。(表 3 においては「PEO-アルコキシシラン化合物 2」と表示した。

(合成例 III) アルキルシリケート縮合物 9 ~ 14 の合成例

アルキルシリケート縮合物 9 合成例

重量平均分子量 1000、縮合度約 8、不揮発分 100% のメチルシリケート (以下、「メチルシリケート A」という) 100 重量部に対して、n-ヘキシルアルコール 71.4 重量部と、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を添加し、混合後、75℃で 8 時間脱メタノール反応を行い、アルキルシリケート縮合物 1 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 1 のエステル交換率は 39% であり、900℃にて焼成して得られたシリカ残量比率は 37.6 重量%であった。

アルキルシリケート縮合物 10 合成例

メチルシリケート A を 100 重量部、n-アミルアルコール 17.6 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を混合し、合成例 1 と同様にしてアルキルシリケート縮合物 2 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 2 のエステル交換率は 11% であり、シリカ残量比率は 50.3 重量%であった。

アルキルシリケート縮合物 11 合成例

メチルシリケート A を 100 重量部、n-ヘキシルアルコール 38.4 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.03 重量部を混合し、合成例 1 と同様にしてアルキルシリケート縮合物 3 を合成した。

このアルキルシリケート縮合物 3 のエステル交換率は 22% であり、シリカ残量比率は 43.7 重量%であった。

アルキルシリケート縮合物 12 合成例

メチルシリケートAを100重量部、n-アミルアルコール105.6重量部、ジブチル錫ジラウレート0.03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルキルシリケート縮合物4を合成した。

このアルキルシリケート縮合物4のエステル交換率は67%であり、シリカ残量比率は33.4重量%であった。

アルキルシリケート縮合物13合成例

メチルシリケートAを100重量部、n-トリデシルアルコール80.2重量部、ジブチル錫ジラウレート0.03重量部を混合し、合成例1と同様にしてアルキルシリケート縮合物5を合成した。

10 このアルキルシリケート縮合物5のエステル交換率は22%であり、シリカ残量比率は33.5重量%であった。

アルキルシリケート縮合物14（ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物）合成例

加熱装置、攪拌器、還流装置、脱水装置、温度計を備えた反応槽に、ポリエチレングリコール200（平均分子量200；和光純薬株式会社製）20重量部と、イソシアネート含有シランであるY-9030（日本ユニカー株式会社製）54.3重量部を、ジブチルスズジラウレート0.05重量部とを仕込み、50℃にて8時間反応させ、淡黄色のポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物を得た。このポリエチレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下GPCという）のポリスチレン換算により測定した結果800であった。

（実施例1～9、比較例1～7）

（PU-I）に関する試験例は以下の通りである。

25 試験塗料の配合は、実施例については表3、比較例については表4に示した。なお、表2には、これらの配合に使用したポリオール、フッ素含有共重合体の特性をまとめて示した。なお、表3、4に記載の例において使用したイソシアネート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のケト

ン溶液であって、液としてのNCO含有率は23.1重量%である。

(実施例10～21、比較例8～16)

以下に(PU-Ⅲ)ベースの非汚染塗料の実験結果について記載する。

- 表8のような原料を使用して、表9、表10の配合に従い、弾性塗料組成物を作製した。すなわち、ポリオール1が200重量部(固形分で100重量部)に対して、ルチル型酸化チタン80重量部を混合後、良く攪拌する。さらにカプロラクトンジオール3重量部とアルコキシシラン化合物1を10.7重量部(SiO₂換算で5重量部)添加し、イソシアネート1を66.7重量部(NCO/OH比率で1.0となるように配合)加えて更に攪拌して弾性塗料組成物とした。耐候性試験、温冷繰り返し試験、雨筋汚染性試験を行(実施例22～30、比較例17～25)

表12に示す原料を用いて、表13、表14の配合にて評価を行った。なお、実施例28に関しては、予めポリオール3で顔料を分散した後、他の成分を加えて塗料組成物を作製した。

- 15 (実施例31～38、比較例26～33)

(PU-Ⅱ)ベースの塗料のうち、請求項11記載の発明については実施例31～38、比較例26～33に実験結果を示す。

- 表17に示す原料を用いて、実施例については表18の、比較例については表19の配合にて評価を行った。評価の結果は、表20、21に示した。実施例についてはいずれも良好な結果となった。なお、実施例38に関しては、予めポリオール1で顔料を分散した後、他の成分を加えて塗料組成物を作製した。

(実施例39～44、比較例34～41)

(AC)ベースの塗料についての実施例は以下の通りである。

- 25 表23に示した原料を使用して、表24のような配合にて、エナメル塗料実施例39～44、比較例34～41を作製した。作製方法は以下の通りである。

<塗料作製方法>

各種アクリル樹脂の固形分 100 重量部に対して、顔料を 80 重量部添加して均一に混練し、これに各種シリケートまたはアルコキシシラン縮合物を表 3 の割合で添加し、さらにポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物やポリエチレングリコールを配合して（比較例 34、35、38、539 に関しては無配合）白色エナメル塗料 1～14 を作製した。

塗料 1、2 は通常のシリケート類を使用したタイプであり、塗料 3～6 はアルキル基の鎖長が 3～10 のものが混在しているアルコキシシラン縮合物を使用したタイプである。

（実施例 45～51、比較例 42～47）

10 （AS）系樹脂を使用した試験例については、試験塗料の配合は、実施例については表 26 に、また比較例については表 27 にそれぞれまとめて示した。

尚、アルコキシシリル基含有アクリルシリコン樹脂としては、鐘淵化学工業株式会社製「ゼムラック」（平均分子量 15000、ガラス転移温度 30℃、15 樹脂固形分 50%）を使用した。評価結果は表 28 にまとめて示した。

〔評価〕

塗膜については、以下に記載の方法により評価を行った。

（1）接触角の測定

20 作成した塗料組成物を、150 mm×75 mm×0.8 mm のアルミニウム板に、乾燥膜厚が 40 μm となるようにスプレー塗装し、試験体を作成した。

作成した試験体を標準状態で 7 日間乾燥・養生した後、接触角を測定した。その後、試験体を脱イオン水に 3 時間浸漬し、18 時間乾燥した後に接触角 25 を測定した。この脱イオン水 3 時間浸漬－18 時間乾操作業を 1 セットとしてさらに 2 回繰り返して行い、計 4 回の接触角の測定データを、協和界面科学（株）社製 CA-A 型接触角測定装置にて測定した。この試験は、実際の降雨の条件を人工的に作り出したものであり、酸性雨ではなく通常の pH の

雨であることを想定している。

(2) 耐汚染性試験

- 300×150×3.0mmのアルミニウム板にSK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー、エスケー化研（株）製品）を乾燥膜厚が
5 30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。

次いで、作成した塗料組成物を、前述のプライマー塗装を行ったアルミニウム板上に、乾燥膜厚が約40μmとなるようにスプレー塗装を行い、標準状態で7日間乾燥し、曝露テスト用試験体とした。

- 作成した試験体は、大阪府茨木市において、南面向き、45度の角度で屋
10 外曝露を実施し、初期と1カ月後、3カ月後、6カ月後、1年後の明度差（ΔL値）を測定し、耐汚染性試験の評価を行った。ΔL値の測定は、TC-1800型色差計（東京電色（株）製）を使用して行った。ΔL値の絶対値が小さいほど明度変化が少なく、耐汚染性に優れた塗料である。

(3) 雨筋汚染性試験

- 15 300×150×3.0mmのアルミニウム板を長辺の1/3のところで45°に折り曲げ、曝露用板とした。この曝露用板の鈍角面（凸面）に、
(3)の耐汚染性試験体に施したのと同じプライマー塗装、試験塗料組成物の塗装を行い、同一条件にて乾燥し、曝露用試験体とした。

- 作成した曝露用試験体は、大阪府茨木市において、南面向きにて折り曲げ
20 てできた長い辺を垂直にして設置して屋外曝露を行った。評価は、垂直面の雨筋汚れの有無を目視観察することにより行った。評価は、屋外曝露1カ月後、3カ月後、6カ月後、1年後について行い、結果は以下のとおり表示した。

◎：雨筋汚れなし。

- 25 ○：わずかに雨筋汚れの痕跡が見られる。

△：雨筋汚染の痕跡が見られる。

×：著しい雨筋汚染の痕跡が見られる。

(4) 染み込み抵抗性試験

150×70×0.8 mmのアルミニウム板に、上述の(3)、(4)の評価と同様にプライマー30 μm、塗料40 μmの塗膜を形成し、試験体とした。

作成した試験体を標準状態で7日間養生した後、耐汚染性試験(JIS K-5400(1990) 8.10)に準拠して塗膜面に15重量%のカーボンブラック水分散ペースト液を直径20 mm、高さ5 mmとなるように滴下し、50℃の恒温室中にて2時間放置した。その後流水中で洗浄し、塗膜表面の汚染の程度を目視により評価した。評価の結果を以下のように表示した。

- 10 ◎: 汚染が見られない。
○: わずかな汚染が見られる。
△: 汚染が見られる。
×: 著しい汚染が見られる。
@

15 (5) リコート性試験

150×70×0.8 mmのアルミニウム板に、前述のSK#1000プライマーを乾燥塗膜厚みが30 μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥した。

- 20 得られたアルミニウム板4枚に試験塗料を乾燥塗膜厚みが25 μmとなるようにスプレーにて塗装し、4枚について、それぞれ16時間、1日間、3日間、7日間養生・乾燥した後に、さらにその上に同じ試験塗料を、乾燥塗膜厚みが25 μmとなるように、即ち試験塗料の全塗膜厚みが50 μmとなるようにスプレー塗装を行い、試験体とした。

- 25 作成した試験体を標準状態で7日間養生し、付着性試験の基盤目法(JIS K-5400(1990) 8.8.1)に準拠して付着性の評価を行った。
評価の結果は表5に示した点数にて表示した。

(6) リフティング試験

(テスト塗料1、3)

実施例 23 の配合の白色塗料組成物を、さらにキシレン 100 重量部を加えて希釈し（外割、30 重量%にて希釈）、混合攪拌して、吹付用白色テスト塗料 1 を作製した。

このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は 37 重量%であった。

同様にして実施例 31 の塗料についてテスト塗料 3 を作成した。

（テスト塗料 2、4）

実施例 23 の配合の白色塗料組成物を、さらに LAWS（シェル石油株式会社製ミネラルスピリット）100 重量部を加えて希釈し（外割、30 重量%で希釈）、混合攪拌して、吹付用白色塗料 2 を作製した。

このときの全溶剤中の脂肪族炭化水素系溶剤の含有率は 68 重量%であった。

同様にして実施例 31 の塗料についてテスト塗料 4 を作成した。

<試験方法>

200×300×4 mm のスレート板 2 枚に、ミラクシーラー ES（エスケー化研株式会社製 一液エポキシ樹脂系シーラー）を所要量 0.2 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 1 時間乾燥後、SK アクリルカラー（エスケー化研株式会社製 一液溶剤形アクリル樹脂系上塗材）を所要量 0.3 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 7 日間養生乾燥した。これを旧塗膜として、先に作製したテスト塗料 1、2、3、4 をそれぞれ所要量 0.15 Kg/m² となるようにスプレー塗装し、標準状態にて 24 時間乾燥後、さらにそれぞれの塗料を所要量 0.15 Kg/m² となるようにスプレーによる重ね塗りをおこなった。

<結果>

このときの塗膜表面の状態を観察したところ、塗料 1、3 を吹きつけたスレート板は、表面にちぢみが発生しており、リフティング現象が観察された。

塗料 2、4 を吹きつけたスレート板は、表面状態は良好であり、リフティング現象はみられなかった。

(7) 相溶性評価

SP値を限定したPU-IIベースについては、相溶性の試験を行った。

- 表12、表17に示すような原料を使用して、表13、14、表18、
19に示す配合中、顔料を除く各成分を以下の通り配合して評価を行った、
5 即ち、ポリオール3（溶解形アクリルポリオール）200重量部と、イソシアネートを47.0重量部混合し（アクリルポリオールの水酸基に対して
NCO/OH比率で1.0となるようにイソシアネートを配合）、アルコキシシラン縮合物を10.5重量部（SiO₂換算にて5.0重量部となるように配合）添加し、十分に攪拌した後、150×50×3mmの透明なガラ
10 ス板に乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し、気温20℃、湿度65%（以下、「標準状態」という）で24時間乾燥養生した後、フィルムの透明性を目視にて評価した。

評価は、以下の通り。結果は表15、20に示す。

- ：完全に透明な状態
15 △：わずかに白濁が見られる状態
×：白濁して不透明な状態

(8) 塗膜硬化後の外観の評価

アクリル系樹脂（AC）をベースとした塗料については塗膜硬化後の外観評価を行った。

- 20 150mm×75mm×0.8mmのアルミニウム板7枚に、SK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー；エスケー化研株式会社製）を、乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、気温20℃、湿度65%で8時間乾燥を行った。

- 次に作製したエナメル塗料を、上記アルミニウム板のSK#1000プライマー表面に、乾燥膜厚が25μmとなるようにスプレー塗装し試験体とした。
25

試験体を気温20℃、湿度65%で7日間養生し、JIS K5400 7.1 塗膜の外観試験に準じ、塗膜の外観を評価した。評価は、異常がないものを○とし、

異常があるものは具体的に記した。結果は表 2 5 に示した。

(9) 耐候性試験

弾性を有する塗膜を形成する塗料 (P U - III) については耐候性試験も行った。

- 5 作製した弾性塗料組成物を、 $75 \times 75 \times 0.8$ mm のアルミニウム板にウェット状態で $125 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションにて塗付し、試験板とした。作製した試験板を、気温 20°C 、湿度 65% (以下、「標準状態」という。) にて 7 日間養生乾燥したのち、岩崎電気株式会社製「スーパー UV テスター (S U V - W 1 3)」にて耐候性試験を行った。
- 10 試験は、 60°C ・湿度 65% 雰囲気中で 6 時間紫外線照射後、 30°C ・ 90% 以上の雰囲気中に 2 時間設置するのを 1 サイクルとして、30 サイクル後の光沢保持率を測定した。(光沢保持率 (G R) は、JIS K 5400 7.6 「鏡面光沢度」によって試験前の 60° 鏡面光沢度 (G 0) 及び試験後の 60° 鏡面光沢度 (G 1) を測定し次の式によって求めた。G R (%) =
- 15 $100 \times G 1 / G 0$

結果は表 9 に示す。

(10) 温冷繰り返し試験

弾性を有する塗膜を形成する塗料 (P U - III) については耐候性試験も行った。

- 20 $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ のスレート板を試験体用基材とし (それぞれの基材の裏面及び側面 (計 5 面) を無溶剤エポキシ樹脂にてシール)、基材上に素地調整として E X シーラー (エスケー化研株式会社製: 塩化ゴム系溶剤形下塗材) を所要量 0.2 kg/m^2 となるようにスプレー塗装し、標準状態で 4 時間乾燥させた。次に、レナエクセレント (エスケー化研株式会社
- 25 製アクリルゴム系防水形複層塗材 E) を所要量 2.0 kg/m^2 となるように 2 回に分けてスプレー塗装し、標準状態で 24 時間乾燥させた。さらに、作製した弾性塗料組成物を乾燥膜厚が $50 \mu\text{m}$ となるように 2 回に分けてスプレー塗装し、試験体とした。

作製した試験体を標準状態で7日間養生し、JIS A6909(1995) 6.11温冷繰り返し試験に準じ、試験を行った。

ただし、24時間の1サイクルを10サイクル行ったのち、塗膜の外観を評価し、更に10サイクルごとに30サイクルまで評価を行った（計3回評価）。結果は表9に示した。

〔評価結果〕

（実施例1～9、比較例1～7）

評価結果は表6にまとめて示した。この結果より以下の点が指摘できる。

- 10 a) 本発明の非汚染塗料（実施例1～9）は、実際の降雨を想定した水浸漬試験によっても接触角の低下がみられ、優れた耐汚染性、耐雨筋汚染性が得られている。
- b) 実施例1、3の塗料では、上塗りを16時間以内に行えば良好な塗膜が得られる。その他の実施例では長時間経過後であっても優れたリコート性が
15 得られた。
- c) アルコキシシランやシリケート類を含まない、従来のポリウレタン樹脂塗料（比較例1）、フッ素樹脂塗料（比較例2）は接触角が大きく、耐汚染性、耐雨筋汚染性はいずれも問題が大きい。
- d) 一般のアルキルシリケートを添加した塗料（比較例3）では、6カ月以
20 上経過すると耐雨筋汚染性は良くなる傾向にあるが、初期は問題がある。また経時に於けるリコート性が悪くなるという結果が得られた。
- e) アルコキシシラン縮合物であって、炭素数が1と12のアルキル基を有するものを使用した場合（比較例6）や、炭素数が1と3、1と5のアルキル基を有するが交換率が50%を越えるアルコキシシラン縮合物を使用した
25 場合（比較例4、5）は、耐汚染性、耐雨筋汚染性に問題があった。
- f) アルコキシシラン縮合物を過剰に添加した塗料（比較例7）は、初期の耐汚染性、耐雨筋汚染性は優れているが、3カ月後には塗膜の全面に割れが発生し、耐久性に問題があることが分かった。

(実施例 10～21、比較例 8～16)

(PU-Ⅲ) ベースの塗料の実施例 10～21 は、良好な耐候性、耐温冷
繰り返し性を示しており、高い耐久性を持つことが明らかとなっている。特
に、ポリアルキレンオキサイド鎖含有のアルコキシシラン化合物を含む実施
5 例 12 および実施例 13 は、雨筋汚染性試験において、ごく初期段階から良
好な結果を示している。

一方、T_gが低い樹脂を使用した比較例 8 は、耐候性が悪く、もちろん汚
染性も悪い結果となっている。通常の弾性ウレタン樹脂塗料と同様の配合で
ある比較例 9 は、耐久性には問題ないものの、汚染性が悪い結果となってい
10 る。通常の弾性ウレタン樹脂塗料にカプロラクトンジオールを添加した比較
例 10 は、比較例 9 よりも耐候性が悪くなる傾向にあり、温冷繰り返し試験
でふくれが発生しており耐久性に問題があることがわかった。

通常の弾性ウレタン樹脂塗料にメチルシリケートを配合した比較例 11 は、
汚染性は若干良いものの、温冷繰り返し試験でクラックが発生しており、さ
15 らに雨筋汚染性試験の暴露試験でも経時においてクラックが発生しており、
耐久性に問題があることがわかった。通常の弾性ウレタン樹脂塗料に本願発
明の (C1) 成分を添加したのみの比較例 12 は、比較例 11 と同様に耐久
性に問題があることがわかった。

(G) 成分を多量に添加した例は、耐候性が悪く、耐汚染性もあまり良く
20 ない結果となっている。(C1) 成分を多量に配合した比較例 14 は、耐候
性、汚染性は良い結果となっているが、温冷繰り返し試験でクラックが発生
しており、さらに雨筋汚染性試験の暴露試験でも経時においてクラックが発
生しており、耐久性に問題があることがわかった。

アルキル基の炭素数が 12 のものをもっているアルコキシシラン化合物 3
25 を添加した比較例 15 は、耐汚染性が悪い結果となっている。T_gが低いポ
リオールを使用していて、本願発明の (G)、(C1) 成分を配合している
比較例 16 は、比較例 8 と同じく耐候性が悪い結果となった。

したがって、本願発明の (A3)、(B2)、(G)、(C1) 成分をバ

ランス良く配合することによりはじめて、耐久性に優れ、耐汚染性に優れる弾性非汚染塗膜を形成しうる、塗料組成物を得ることが可能になることがわかった。

(実施例 22～30、比較例 17～25)

- 5 表 15 のような結果となり、実施例についてはいずれも良好な結果となった。アルコキシシラン縮合物と樹脂の相溶性も良く、測定した接触角も良好な親水性を示していることがわかる。雨筋汚染もみられず、耐汚染性に優れていることがわかった。特に、水浸漬試験は実際の降雨が数回起こることを再現したものであり、降雨後は良好な親水性を示すことがわかった。特に
- 10 (D) 成分が添加されている実施例 29、実施例 30 では初期より親水性を示しており、初期汚染性において良好な結果が得られた他、汚れの染み込み抵抗性が優れる結果が得られた。

- 市販のアルキルシリケートを使用した比較例 17～19 では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐
- 15 汚染性が悪いことがわかる。アルキル基のエステル交換率が高い比較例 20 では、表面が親水性となりにくいため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。アルキル基の鎖長があまり長くなりすぎると、比較例 21 のように、親水性とならず、耐汚染性が悪くなっている。

- 比較例 22 は通常弱溶剤形塗料の配合であるが、表面が親水性でないため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、(C2)
- 20 成分の量が少ない場合でも同様の結果が得られている。(C2) 成分の量が多くなると、(C2) 成分が表面へ配向して親水性にはなるものの、塗膜の硬化が遅くなる傾向にある。また、経時においては、表面が硬くなるためクラックが発生しており塗膜の耐久性に問題がある結果となった。(実施例
- 25 31～38、比較例 26～33)

ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物(D)を含有している実施例 4～実施例 7 では水浸漬を繰り返していくことによる接触角の低下が大きく、塗膜表面が親水性になり、初期の耐汚染性良いことがわかった。

た。また同様に、汚れの染み込み抵抗性が優れた結果が得られた。

市販のアルキルシリケートを使用した比較例 26～比較例 28 では、相溶性や表面配向性が悪いため、表面が親水性とならず、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。また、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果となった。

アルコキシシラン化合物のアルキル基のエステル交換率が高い比較例 29 では、表面が親水性となりにくいため、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。

アルキル基の鎖長があまり長くなりすぎると、比較例 30 のように、親水性とならず、耐汚染性が悪くなっている。

比較例 31 は通常の弱溶剤形塗料の配合であるが、雨筋汚染が発生しており、耐汚染性が悪いことがわかる。アルコキシシラン化合物の量が少なく、アミン化合物が入っていない比較例 32 では、比較例 31 と同様に耐汚染性が悪く、アルコキシシラン化合物の量が多く、アミン化合物が入っていない比較例 33 では、塗膜表面は親水性にはなるものの、層間密着性に問題があり、経時において表面が硬くなるためクラックが発生しており塗膜の耐久性に問題がある結果となった。また、耐汚染性が悪い比較例はいずれも、汚れの染み込み抵抗性も悪い結果が得られている。

(実施例 39～44、比較例 34～41)

表 24 の結果より以下の評価が得られる。

特に実施例 41～44 の雨筋汚染性評価の結果が優れていることがわかる。また、実施例 40 と 43 を比較してみると、実施例 43 のアルコキシシラン縮合物量が少ない添加量で、接触角の低下が見られており、雨筋汚染性についても優れた結果が得られている。よって、アルキル基の鎖長が 3～10 のものが混在しているアルコキシシラン縮合部を使用した方が、少ない添加量で優れた耐汚染性が得られることがわかった。比較例 34 は一般のアクリル樹脂系塗料と同配合のものであるが、接触角の低下は見られず、雨筋汚染性、染み込み抵抗性についても悪い結果となっている。

また、本発明の必須構成要素の一つであるポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物を配合していない比較例 35 は、効果は認められるものの、特に初期汚染性に劣る結果となった。

5 その他、ポリアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物の代わりに、ポリエチレングリコールを添加している実施例 36、37 は塗膜のツヤ引けが起こっており、塗膜表面にタックも発生した。これにより、塗膜物性に問題があり、実用性が無いことがわかった。

アルキル基の鎖長が 3 ~ 10 のもののエステル交換率が高いアルコキシシラン縮合物を使用した比較例 38 は、一定の効果は認められるものの不十分な結果となっている。

アルキル基の鎖長が 12 のものが存在するアルコキシシラン縮合物を使用した比較例 39 も、塗料 11 と同様の傾向が見られる。

アルコキシシラン縮合物の添加量が少ない比較例 40 は、比較例 34 と同様の傾向を見せており、若干の染み込み抵抗性があることがわかった。

15 逆に、アルコキシシラン縮合物の添加量が多い比較例 41 では、接触角の低下が見られるものの、屋外暴露により表面にクラックと呼ばれる割れが発生しており実用上問題があることがわかった。

(実施例 45 ~ 51、比較例 42 ~ 47)

評価結果は表 28 にまとめて示した。この結果より以下の点が指摘できる。

20 1) 本発明の非汚染塗料用組成物(実施例 45 ~ 51)は、実際の降雨を想定した水浸漬試験によっても接触角の低下がみられ、優れた耐汚染性、耐雨筋汚染性が得られている。

2) 特に(D)成分を配合した非汚染塗料用組成物(実施例 48 ~ 50)においては、耐雨筋汚染性において、1ヶ月後という初期から垂直面に雨筋が見られないとの結果が得られた。

25 3) 本発明の(C1)成分を配合しない非汚染塗料用組成物(比較例 43)では、耐汚染性の効果が見られなかった。一方、比較的初期には耐雨筋汚染性に優れるが、時間の経過とともに雨筋汚染が顕著となった。

4) (C 1) 成分の変性についての規定値を外れるアルコキシシラン縮合物を配合した非汚染塗料用組成物(比較例 4 2、比較例 4 5、比較例 4 6)は、耐汚染性の効果が見られず、雨筋汚染も顕著であった。

5) (C 1) 成分の配合量が規定値を外れるアルコキシシラン縮合物を配合した非汚染塗料用組成物(比較例 4 4)は、塗膜が脆くなり、全面割れを発生した。

6) (C 1) 成分の変性したシリケートではなく通常のメチルシリケートを用いた非汚染塗料用組成物(比較例 4 7)は、耐雨筋汚染性において初期からの効果の発現が得られなかった。

10

15

20

25

表 1

合成例	変性に使用したアルコール			エステル交換率		SiO ₂ 残量比率 (重量%)
	種類	炭素数	添加量 (重量部)	当量数	(%)	
アルコキシシラン縮合物 1	n-プロピルアルコール	3	12.0	2	11	53.0
アルコキシシラン縮合物 2	n-ブチルアルコール	4	22.2	3	17	49.7
アルコキシシラン縮合物 3	n-オクチルアルコール	8	26.0	2	11	46.8
アルコキシシラン縮合物 4	n-デシルアルコール	10	31.7	2	11	44.7
アルコキシシラン縮合物 5	n-オクタデシルアルコール	8	91.1	7	39	33.2
アルコキシシラン縮合物 6	n-プロピルアルコール	3	60.1	10	56	43.7
アルコキシシラン縮合物 7	n-アミルアルコール	5	141.1	16	89	29.5
アルコキシシラン縮合物 8	n-ドデシルアルコール	12	37.3	2	11	42.8
メチルシリケート A	—	—	—	—	—	56.0

注) メチルシリケート A: 重量平均分子量 1000、平均縮合度 8、不揮発分 100%

変性用アルコールの添加量はメチルシリケート A 100重量部に対する添加量。

表2

	重量平均分子量	水酸基価 (KOHmg/g)	Tg (°C)	樹脂固形分 (wt %)	モノマー組成
ポリオール1	60,000	50	40	50	メチルメタクリレート n-ブチルアクリレート スチレン 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
ポリオール2	60,000	50	40	50	メチルメタクリレート n-ブチルアクリレート スチレン N-ジメチルアミノエチルアクリレート 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
含フッ素共重合体1 (フッ素含有量)	8,000 (19wt %)	100	20	50	モノクロトリフルオロエチレン エチルビニルエーテル ベオバ9 ヒドロキシブチルビニルエーテル
含フッ素共重合体1 (フッ素含有量)	8,000 (19wt %)	100	20	50	モノクロトリフルオロエチレン エチルビニルエーテル ベオバ9 N-ジメチルアミノエチルアクリレート ヒドロキシブチルビニルエーテル

表3

<実施例の塗料組成>

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリオール1	100 (200)				100 (200)	100 (200)			
ポリオール2		100 (200)					100 (200)		
含フッ素共重合体1			100 (200)					100 (200)	
含フッ素共重合体2				100 (200)					100 (200)
イソシアネート [NCO/OH比率]	(13.0) [0.8]	(9.8) [0.6]	(45.5) [1.4]	(26.0) [0.8]	(16.2) [1.0]	(19.0) [1.2]	(16.2) [1.0]	(39.0) [1.2]	(32.5) [1.0]
アルコキシシラン縮合物1	5.0 (9.4)		13.3			10.0 (18.8)			
アルコキシシラン縮合物2		8.0 (16.1)					8.0 (16.1)		
アルコキシシラン縮合物3			10.0 (21.4)					10.0 (21.4)	
アルコキシシラン縮合物4				20.0 (44.7)					20.0 (44.7)
アルコキシシラン縮合物5					35.0 (106)				
PEO-アルコキシシラン 化合物1						3.0	5.0		
PEO-アルコキシシラン 化合物2								10.0	15.0
トリethylアミン					1.0	0.3		0.5	
ルチル型酸化チタン	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

注) ① 数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

② アルコキシシラン縮合物およびシリケートについてはSiO₂換算量にて記載。

()内には実際の添加量を記載。

表 4

<比較例の塗料組成>

比較例	1	2	3	4	5	6	7
ポリオール 1	100 (200)		100 (200)	100 (200)			
ポリオール 2						100 (200)	100 (200)
含フッ素共重合体 3		100 (200)			100 (200)		
イソシアネート (NCO/OH比率)	16.2 [1.0]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	19.4 [1.2]	32.5 [1.0]	16.2 [1.0]	16.2 [1.0]
アルコキシシラン縮合物 1							45.0 (84.9)
アルコキシシラン縮合物 6				10.0 (22.9)			
アルコキシシラン縮合物 7					20.0 (67.8)		
アルコキシシラン縮合物 8						15.0 (35.1)	
メチルシリケート A			10.0 (17.9)				
ルチル型酸化チタン	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

注) ①数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについてはSiO₂換算量にて記載。
()内には実際の添加量を記載。

表 5

<リコート性評価基準>

評価点数	状 態
10	切り傷 1 本ごとが細かくて滑らかであって、切り傷の交点、正方形の目には剥がれが全くない
8	切り傷の交点に僅かな剥がれが認めれるが正方形には剥がれがない、欠損部の面積は全正方形面積の 5 % 以内
6	切り傷の両側と交点の剥がれが認められる 欠損部の面積は全正方形の 5 ~ 1 5 %
4	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の 1 5 ~ 3 0 %
2	切り傷に基づく剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の 3 0 ~ 6 5 %
0	剥がれによる欠損部の面積は全正方形面積の 6 5 % 以上に及ぶ

表 6

<評価結果>

		実施例										比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7
接 触 角 (度)	水浸漬前	70	72	69	70	68	58	58	56	54		78	90	72	76	92	92	66
	水浸 1 回目	50	52	48	54	45	42	40	39	38		78	90	67	72	90	90	42
	水浸 2 回目	44	46	43	45	40	39	39	37	36		78	90	65	70	90	90	34
	水浸 3 回目	40	41	39	38	36	31	30	32	30		78	90	63	68	88	90	29
耐汚染性 (ΔL)	1ヶ月後	-2.4	-2.2	-2	-2	-1.8	-1	-0.9	-1	-0.8		-6.8	-8.8	-5.6	-6.2	-9.4	-7.0	-3.6
	3ヶ月後	-2	-1.8	-1.7	-1.6	-1.5	-1	-0.9	-0.9	-0.8		-7.8	-9.4	-5.0	-6.0	-10	-7.1	全面
	6ヶ月後	-1.2	-1	-1.1	-1	-0.9	-0.9	-0.8	-0.7	-0.7		-8.2	-12	-4.2	-5.9	-11	-5.3	割れ
	1年後	-0.8	-0.6	-0.7	-0.9	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	-0.6		-9.4	-14	-3.4	-5.2	-13	-4.5	発生
耐 雨 筋 汚 染 性	1ヶ月後	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎		×	×	×	×	×	×	◎
	3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		×	×	×	×	×	×	全面
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		×	×	△	×	×	×	割れ
	1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		×	×	○	×	×	×	発生
染み込み抵抗性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		×	×	△	×	×	×	◎
引-伸性	16時間後	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	8
	1日後	8	10	8	10	10	10	10	10	10		10	10	6	8	8	10	4
	3日後	0	10	0	10	10	10	10	10	10		10	10	0	0	0	10	0
	7日後	0	10	0	10	10	10	10	10	10		10	10	0	0	0	10	0

表7

	組成・性状	固形分 (%)	重量平均分子量	水酸基価 (KOHmg/g)	Tg (°C)	SiO ₂ 残量比率 (重量%)
ポリオール3	モノマー組成: メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50	40,000	40	50	—
ポリオール4	モノマー組成: メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50	40,000	40	10	—
イソシアネート2	固形分100%時のNCO含有比: 9%、ヘキサメチレンジイソシアネート溶液	50	—	—	—	—
イソシアネート3	固形分100%時のNCO含有比: 20%、ヘキサメチレンジイソシアネート溶液	50	—	—	—	—
カプロラクトンジオール	液状	100	2,000	60	—	—
カプロラクトントリオール	液状	100	600	200	—	—
シリケート	メチルシリケートA、縮合度約8	—	1,000	—	—	56.0
アルコキシシラン縮合物3	合成例 I に記載	—	1,200	—	—	46.8
アルコキシシラン縮合物2	合成例 I に記載	—	1,100	—	—	49.7
アルコキシシラン縮合物8	合成例 I に記載	—	1,300	—	—	42.8
PEO-アルコキシシラン化合物1	合成例 II に記載	—	800	—	—	—

表8

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ポリオール3	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール4												
イソシアネート2 (NCO/OH比率)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)
イソシアネート3 (NCO/OH比率)												
カプロラクトンジオール	3			10	10		10	10	15	10	10	15
カプロラクトントリオール		5	5			15						
シリケート												
アルコキシジラン縮合物1	10.7 (5)		10.7 (5)				10.7 (5)	21.4 (10)	32.1 (15)			
アルコキシジラン縮合物2		10.1 (5)		20.1 (10)	20.1 (10)	20.1 (10)				10.1 (5)	20.1 (10)	40.2 (20)
アルコキシジラン縮合物3												
ポリアルキレンオキサライド鎖含 有アルコキシジラン化合物			10	5								
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

数値について:数値はすべて実際の添加量を示し、()内に固形分または、SiO₂換算値を記載した。

表9

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
ポリオール3		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	
ポリオール4	200 (100)								200 (100)
インシアネート2 (NCO/OH比率)		66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	53.3 (0.8)	66.7 (1.0)	66.7 (1.0)	80.0 (1.2)	66.7 (1.0)	
インシアネート3 (NCO/OH比率)	30.0 (1.0)								30.0 (1.0)
カプロラクトニンジオール			15				10	10	15
カプロラクトントリオール						25			
シリケート				26.8 (15)					
アルコキシシラン縮合物1									
アルコキシシラン縮合物2					30.2 (15)	20.1 (10)	90.5 (45)		20.1 (10)
アルコキシシラン縮合物3								23.4 (10)	
ポリアルキレンオキサイド鎖含 有アルコキシシラン化合物									
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	80	80	80

数値について:数値はすべて実際の添加量を示し、()内に固形分または、SiO₂換算値を記載した。

表10

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
耐候性試験 (光沢保持率:%)	80	83	77	81	80	75	83	80	78	83	85	80
低温 10サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
繰り返し 20サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
試験 30サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
雨筋 1ヶ月後	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
汚染性 2ヶ月後	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	◎
試験 3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表11

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
耐候性試験 (光沢保持率:%)	58	75	61	79	80	63	81	83	55
温冷 10サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	クラック発生	クラック発生	異常なし	クラック発生	異常なし	異常なし
繰り返し 20サイクル後	異常なし	異常なし	異常なし	—	—	異常なし	—	異常なし	異常なし
試験 30サイクル	異常なし	異常なし	ふくれ発生	—	—	異常なし	—	異常なし	異常なし
雨筋 1ヶ月後	×	△	×	△	◎	△	◎	△	△
汚染性 2ヶ月後	×	×	×	○	◎	△	◎	×	◎
試験 3ヶ月後	×	×	×	○	◎	○	クラック発生	×	◎
1年後	×	×	×	クラック発生	クラック発生	○	—	×	◎

表12

ポリオール5	溶解形アクリルポリオール SP8. 7、重量平均分子量15000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
ポリオール6	NAD形アクリルポリオール SP9. 1、重量平均分子量50000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
インシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネートのインシアネート型ポリイソシアネートのミネラルスピリット溶液 不揮発分40%、NCO含有量8.0%
アルコキシシラン縮合物9	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物10	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物11	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物12	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物13	合成例Ⅲに記載
アルコキシシラン縮合物14	モノプロトキシトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
PEO-アルコキシシラン 化合物1	合成例Ⅱに記載
エチルシリケート	重量平均分子量600、不揮発分100%、シリカ残量比率40重量%
メチルシリケートB	重量平均分子量500、不揮発分100%、シリカ残量比率51重量%
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、不揮発分100%、シリカ残量比率56重量%
顔料	ルチル型酸化チタン

表13

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)			60 (30)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)					200 (100)	200 (100)	140 (70)		
インシアネート (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物9		13.3	13.3						
アルコキシシラン縮合物10				29.8 (15.0)	6.0 (3.0)		49.7 (25.0)		11.5 (5.0)
アルコキシシラン縮合物11						34.3 (15.0)		9.2 (4.0)	
アルコキシシラン縮合物12									
アルコキシシラン縮合物13									
アルコキシシラン縮合物14	10.5 (5.0)								
PEO-アルコキシシラン 化合物1								3.0	5.0
エチルシリケート									
メチルシリケートB									
メチルシリケートA									
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表14

	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
ポリオール3 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール4 (固形分)									
イソシアネート (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物9						1.0 (0.4)	160 (60.0)		
アルコキシシラン縮合物10									
アルコキシシラン縮合物11									
アルコキシシラン縮合物12				30.0 (10.0)					
アルコキシシラン縮合物13					29.9 (5.0)				29.9 (5.0)
アルコキシシラン縮合物14									
ポリアルケレンオキサイド鎖含有 アルコキシアミン化合物									3.0
エチルシリケート		12.5 (5.0)							
メチルシリケートB			20.0 (10.0)						
メチルシリケートA	17.9 (10.0)								
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表15

相 溶 性	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
水浸漬後の 接触角(°)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	67	65	67	64	67	64	63	56	53
	61	61	62	58	63	59	57	49	47
	57	57	58	54	59	54	51	47	44
雨筋汚染性	52	53	53	49	55	50	48	42	40
	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
汚れの染み込み抵抗性	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
	×	×	○	○	○	—	○	○	○
	82	82	82	82	85	85	84	60	75
水浸漬後の 接触角(°)	80	81	81	81	84	84	83	59	73
	81	80	80	79	80	84	82	58	70
	80	81	80	79	80	83	82	58	70
	×	×	×	×	×	×	×	表面に	×
雨筋汚染性	×	×	×	×	×	×	×	クレーク	△
	×	×	×	×	×	×	×	発生	△
	×	×	×	×	×	×	×	○	△
	×	×	×	×	×	×	×	○	△

表16

	シリケートの種類		変性したアルコールの種類			エステル交換率		SiO ₂ 量
	種 類	添加量 (重量部)	炭素数	アルコール	添加量 (重量部)	モル数	%	
アルコキシシラン縮合物15	メチルシリケートB	100	C4	n-ブチルアルコール	44.4	3	30	40.7
アルコキシシラン縮合物16	メチルシリケートB	100	C6	n-ヘキシルアルコール	20.4	1	10	44.7
アルコキシシラン縮合物17	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	51.8	7	38	43.2
アルコキシシラン縮合物18	メチルシリケートA	100	C5	n-アミルアルコール	35.2	4	22	45.7
アルコキシシラン縮合物19	メチルシリケートA	100	C6	n-ヘキシルアルコール	20.4	2	11	49.1
アルコキシシラン縮合物20	メチルシリケートA	100	C7	n-ヘプチルアルコール	58.0	5	27	39.4
アルコキシシラン縮合物21	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	88.8	12	66	37.2
アルコキシシラン縮合物22	メチルシリケートA	100	C13	n-トリデシルアルコール	120	6	33	27.8
アルコキシシラン縮合物23			C4				22	48.0
メチルシリケートA								56.0
メチルシリケートB								51.0

アルコキシシラン縮合物 : 重量平均分子量1200, 平均縮合度約8、不揮発分99.8%

(モノブトキシトリメチルシランの低縮合物)

メチルシリケートA : 重量平均分子量1000, 平均縮合度約8、不揮発分100%

メチルシリケートB : 重量平均分子量 500, 平均縮合度約4、不揮発分100%

表17

ポリオール5	溶解形アクリルポリオール SP8. 7、重量平均分子量15000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
ポリオール6	NAD形アクリルポリオール SP9. 1、重量平均分子量50000、水酸基価50KOHmg/g、不揮発分50% 溶剤の種類:ミネラルスピリット
イソシアネート4	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネートのミネラルスピリット溶液 不揮発分40%、NCO含有量8.0%
アルコキシシラン縮合物15~22	合成例 I に記載(表16参照)
アルコキシシラン縮合物23	モノプトキシトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
アミン化合物1	ジ-n-ブチルアミン
アミン化合物2	トリエチルアミン
エチルシリケート	重量平均分子量600、不揮発分100%、シリカ残量比率40重量%
メチルシリケートB	重量平均分子量500、不揮発分100%、シリカ残量比率51重量%
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、不揮発分100%、シリカ残量比率56重量%
ポリアルキレンオキサイド鎖含有 アルコキシシラン化合物	合成例 II に記載
顔料	ルチル型酸化チタン

表18

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)				200 (100)				
イソシアネート4 (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物15	12.3 (5.0)							
アルコキシシラン縮合物16		11.3 (5.0)						
アルコキシシラン縮合物17			11.5 (5.0)					
アルコキシシラン縮合物18				11.0 (5.0)				22.0 (10.0)
アルコキシシラン縮合物19					20.5 (10.0)			
アルコキシシラン縮合物20						63.5 (25.0)		
アルコキシシラン縮合物21								
アルコキシシラン縮合物22								
アルコキシシラン縮合物23							21.0 (10.0)	
アミン化合物1			0.3	0.5		0.5	0.3	0.1
アミン化合物2	0.3	0.3			0.5			
エチルシリケート								
メチルシリケートB								
メチルシリケートA								
ポリアルキレンオキサイド銀含有 アルコキシシラン化合物				10.0	5.0	1.0	3.0	
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表19

	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33
ポリオール5 (固形分)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
ポリオール6 (固形分)								
イソシアネート4 (NCO/OH比率)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	61.0 (1.3)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)	47.0 (1.0)
アルコキシシラン縮合物15								
アルコキシシラン縮合物16								
アルコキシシラン縮合物17								
アルコキシシラン縮合物18							0.9 (0.4)	131 (60.0)
アルコキシシラン縮合物19								
アルコキシシラン縮合物20								
アルコキシシラン縮合物21				13.5 (5.0)				
アルコキシシラン縮合物22					36.0 (10.0)			
アルコキシシラン縮合物23								
アミン化合物1				0.5	0.5			
アミン化合物2		12.5 (5.0)						
エチルシリケート								
メチルシリケートB			20.0 (10.0)					
メチルシリケートA	17.9 (10.0)							
ポリアルキレンオキサイド'鎖含有 アルコキシシラン化合物								
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

※数値はすべて重量部

※シリケート類は上段に実際の添加量を記載し、下段()内にSiO₂換算値を記載した。

表20

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
一回目	67	70	67	62	59	58	60	66
二回目	62	65	60	56	52	50	53	58
三回目	58	60	57	46	46	44	47	54
一ヶ月後	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○
三ヶ月後	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
六ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
16時間後	10	10	10	10	10	10	10	10
三日後	10	10	10	10	10	10	10	10
七日後	10	10	10	10	10	10	10	10
染み込み抵抗性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○

表21

	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33
相溶性	△	×	○	○	○	—	○	×
一回目	82	82	82	83	85	85	84	60
二回目	80	81	81	82	83	84	82	59
三回目	79	80	81	81	80	84	80	58
一ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	表面に
三ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	クラック
六ヶ月後	×	×	×	×	×	×	×	発生
16時間後	10	10	10	10	10	10	10	8
三日後	10	8	10	10	10	10	10	0
七日後	8	6	10	10	10	10	10	0
染み込み抵抗性	△	×	×	×	×	×	×	◎

表22

	シリケートの種類		変性したアルコールの種類		エステル交換			SiO ₂ 量 重量%
	種類	添加量 (重量部)	炭素数	アルコール	添加量 (重量部)	モル数	%	
メチルシリケートA	-	-	-	-	-	-	-	56.0
メチルシリケートB	-	-	-	-	-	-	-	59.0
エチルシリケート	-	-	-	-	-	-	-	40.0
アルコキシシラン縮合物24	-	-	C4	-	-	-	22	48.0
アルコキシシラン縮合物25	メチルシリケートA	100	C4	n-ブチルアルコール	44.5	6	33	44.7
アルコキシシラン縮合物26	メチルシリケートC	100	C3	n-プロピルアルコール	13.4	4	13	58.6
アルコキシシラン縮合物27	メチルシリケートC	100	C7	n-ヘプチルアルコール	19.4	3	9	53.7
アルコキシシラン縮合物28	メチルシリケートA	100	C10	n-デシルアルコール	74.1	10	61	23.4
アルコキシシラン縮合物29	メチルシリケートA	100	C12	n-ドデシルアルコール	37.3	2	11	42.8

メチルシリケートA : 重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分100%

メチルシリケートC : 重量平均分子量1800、縮合度約15、不揮発分100%

エチルシリケート : 重量平均分子量700、縮合度約5、不揮発分100%

アルコキシシラン縮合物24 : 重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分99.8%のモブトキントリメチルシラン縮合物

表23

	摘 要
アクリル樹脂1	重量平均分子量95000、Tg50℃、樹脂固形分50% モノマー組成:メチルメタクリレート、酢酸ビニル、n-ブチルメタクリレート
アクリル樹脂2	重量平均分子量135000、Tg10℃、樹脂固形分50% モノマー組成:メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート
メチルシリケートA	重量平均分子量1000、縮合度約8、不揮発分100%
エチルシリケート	重量平均分子量700、縮合度約5、不揮発分100%
アルコキシシラン縮合物24	モノプロキシトリメトキシシラン低縮合物(ブチル基の存在比率22%) 縮合度約8、重量平均分子量1000、不揮発分99.8%、シリカ残量比率48.0重量%
アルコキシシラン縮合物25~29	合成例 I に記載(表22参照)
ポリアルキレンオキサイト'鎖含有 アルコキシシラン化合物1	合成例 II に記載
ポリアルキレンオキサイト'鎖含有 アルコキシシラン化合物2	合成例 II に記載
ポリエチレングリコール1	光和純薬株式会社製 PEG-400、数平均分子量400、不揮発分100%
ポリエチレングリコール2	光和純薬株式会社製 PEG-1000、数平均分子量1000、不揮発分100%
アミン化合物2	トリエチルアミン
顔料	ルチル型酸化チタン

※ Tg:ガラス転移温度

表24

	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 34	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41
アクリル樹脂1	200 (100)		200 (100)	200 (100)			200 (100)	200 (100)	200 (100)		200 (100)		200 (100)	200 (100)
アクリル樹脂2		200 (100)			200 (100)	200 (100)				200 (100)		200 (100)		
メチルシリケートA										18.0 (10.0)				
エチルシリケート								25.0 (10.0)	25.0 (10.0)					
アルコキシシラン縮合物24	21.0 (10.0)		21.0 (10.0)											
アルコキシシラン縮合物25				33.5 (15.0)										
アルコキシシラン縮合物26		8.5 (5.0)			8.5 (5.0)								0.9 (0.5)	68.0 (40.0)
アルコキシシラン縮合物27						37.0 (20.0)								
アルコキシシラン縮合物28											21.5 (5.0)			
アルコキシシラン縮合物29												23.5 (10.0)	1.0	
ポリアルキレンオキサイド鎖 含有アルコキシシラン化合物1	5.0		3.0			3.0								
ポリアルキレンオキサイド鎖 含有アルコキシシラン化合物2				5.0	5.0									3.0
ポリエチレングリコール1									15.0					
ポリエチレングリコール2										15.0				
アミン化合物2	0.3	0.3												
顔料	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

数値は実際の添加量を記載し、()内は固形分を記載した。
シリケート類については実際の添加量を記載し、下段()内にはSiO₂換算量を記載した。

表25

	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	比較例 34	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41
硬化後の塗膜の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	ツヤ 引け	ツヤ 引け	○	○	○	○
水浸漬														
1回目(接触角)	56°	64°	60°	58°	59°	56°	83°	78°	70°	66°	74°	76°	72°	54°
2回目(接触角)	48°	50°	47°	44°	48°	44°	83°	76°	68°	63°	70°	72°	70°	50°
3回目(接触角)	40°	43°	42°	40°	41°	38°	83°	76°	64°	60°	68°	72°	70°	48°
雨筋汚染性														
1ヶ月後	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×	表面に クラック 発生
3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×	△	×	×	△
6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×	△	×	×	△
染み込み抵抗性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	×	×	○	○	○	○
備考欄									表面に タック 発生	表面に タック 発生				

表26

	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51
アルコキシシリル基含有 アクリル樹脂	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
アルコキシシラン縮合物1	5.0 (9.4)		8.0 (15.1)				
アルコキシシラン縮合物2				6.0 (12.1)			3.0 (6.0)
アルコキシシラン縮合物3					11.0 (23.5)		
アルコキシシラン縮合物4						5.0 (11.2)	
アルコキシシラン縮合物5		15.0 (45.4)					
アルコキシシラン縮合物6							
アルコキシシラン縮合物7							
アルコキシシラン縮合物8							
メチルシリケートA							
PEO-アルコキシシラン 化合物1			3.0	5.0			
PEO-アルコキシシラン 化合物2					10.0	15.0	10.0
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80	80
ジブチルスズラウレート	2.0	2.0	2.0				
ジブチルスズマレート				2.0	2.0	2.0	2.0

注) ①数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについては、
SiO₂換算量にて表示。()内には実際の添加量を表示。

表27

	比較例42	比較例43	比較例44	比較例45	比較例46	比較例47
アルコキシシリル基含有 アクリル樹脂	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)	100 (200)
アルコキシシラン縮合物1			45.0 (84.9)			
アルコキシシラン縮合物2						
アルコキシシラン縮合物3						
アルコキシシラン縮合物4						
アルコキシシラン縮合物5						
アルコキシシラン縮合物6				10.0 (22.9)		
アルコキシシラン縮合物7					20.0 (67.8)	
アルコキシシラン縮合物8	15.0 (35.1)					
メチルシリケートA						3.0 (5.4)
PEO-アルコキシシラン 化合物1		3.0	5.0		3.0	
PEO-アルコキシシラン 化合物2				15.0		10.0
ルチル型酸化チタン	80	80	80	80	80	80
ジブチルスズラウレート	2.0	2.0	2.0			
ジブチルスズマレート				2.0	2.0	2.0

注) ①数値は固形分にて表示。()内には実際の添加量を表示。

②アルコキシシラン縮合物およびシリケートについては、

SiO₂換算量にて表示。()内には実際の添加量を表示。

表28

		実施例										比較例				
		45	46	47	48	49	50	51	42	43	44	45	46	47		
接 触 角 (度)	水浸漬前	69	67	58	56	56	50	56	76	74	66	71	78	60		
	水浸1回目	52	45	40	41	38	48	44	74	70	43	70	76	58		
	水浸2回目	46	41	36	37	34	44	40	72	67	36	68	76	54		
	水浸3回目	40	34	30	29	30	40	36	72	62	30	67	74	54		
耐汚染性 (ΔL)	1ヶ月後	-2.8	-2.2	-1.2	-1.0	-1.0	-0.9	-2.0	-6.8	-4.9	-1.4	-5.2	-6.6	-3.6		
	3ヶ月後	-1.8	-1.6	-1.1	-0.9	-0.9	-0.7	-1.8	-6.6	-5.2	全面	-5.8	-7.1	-2.8		
	6ヶ月後	-1.0	-1.3	-0.9	-0.8	-0.8	-0.6	-1.4	-6.0	-4.7	割れ	-5.1	-9	-1.4		
	1年後	-0.9	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.6	-0.9	-5.4	-4.0	発生	-4.7	-10	-1.2		
耐雨筋汚染性	1ヶ月後	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	△	△	△		
	3ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	全面	△	×	○		
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	割れ	×	×	◎		
	1年後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	発生	×	×	◎		
染み込み抵抗性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	△	×	◎		

請 求 の 範 囲

1. 重量平均分子量が5000～80000、水酸基価が20～150
(KOHmg/g)のポリオール化合物(A1)とポリイソシアネート化
5 合物(B1)が、NCO/OH当量比が0.6～1.4の比率で配合され
たポリウレタン形成成分(PU-1)、及びテトラアルコキシシラン縮合
物を含む非汚染塗料組成物において、
前記テトラアルコキシシラン縮合物はSiO₂換算値でポリオール化合物
の固形分100重量部に対して1.0～40.0重量部配合されており、
10 前記テトラアルコキシシラン縮合物は平均縮合度が4～20であり、かつ
該縮合物は炭素数1～2アルキル基と炭素数3～10のアルキル基を有し、
炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%
であるテトラアルコキシシラン縮合物(C1)であることを特徴とする非
汚染塗料組成物。
- 15 2. 前記ポリオール化合物(A1)がフルオロオレフィン、ビニルエステ
ルもしくはビニルエーテルの少なくとも一方、及び水酸基含有モノマーを
必須構成モノマーとして共重合して得られる有機溶剤可溶性のフッ素含有
共重合体である請求項1記載の非汚染塗料組成物。
3. 前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して、重量
20 平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリ
アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)
を0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項1又は請求項2記
載の非汚染塗料組成物。
4. 前記ポリオール化合物(A1)100重量部に対して、アミン化合物
25 (E)を0.02～5.0重量部添加したことを特徴とする請求項1～請
求項3のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。
5. 前記ポリオール化合物(A1)が第3級アミノ基含有アクリルポリオ
ールを含むものであることを特徴とする請求項1又は請求項3のいずれか

に記載の非汚染塗料組成物。

6. 前記フッ素含有共重合体が第3級アミノ基を含有するフッ素含有共重合体を含むものであることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の非汚染塗料組成物。
- 5 7. 前記ポリオール化合物(A1)がガラス転移温度(T_g)が15～100℃のポリオール化合物であり、かつポリイソシアネート化合物(B1)が固形分のポリイソシアネート基濃度が3～15重量%であるポリウレタン形成成分(PU-Ⅲ)であり、重量平均分子量が300～3000、水酸基価が30～550(KOHmg/g)のポリカプロラク
10 トンジオール及び／又はポリカプロラクトントリオール(G)を前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して固形分で1～20重量部含有する請求項1に記載の非汚染塗料組成物。
8. 前記ポリオール化合物(A1)の固形分100重量部に対して、重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリ
15 アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項7に記載の非汚染塗料組成物。
9. 溶解性パラメーターが6.5～9.5、重量平均分子量が5000～150000、水酸基価が15～100(KOHmg/g)であり、非水
20 系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物(A2)とポリイソシアネート化合物(B2)をNCO/OH当量比で0.7～2.0となるように含有したポリウレタン形成成分(PU-Ⅱ)、テトラアルコキシシランの平均縮合度4～20の縮合物であり、該縮合物は炭素数1～3のアルキル基と炭素数4～12のアルキル基を有し、炭素数4～12の
25 アルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物(C2)、及び重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数2～40のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を含む非汚染塗料組成物におい

て、前記ポリオール化合物（A 2）の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して前記テトラアルコキシシラン縮合物（C 2）を SiO_2 換算で 1. 0 ～ 5 0. 0 重量部、前記親水性アルコキシシラン化合物（D）を固形分で 0. 1 ～ 2 0 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。

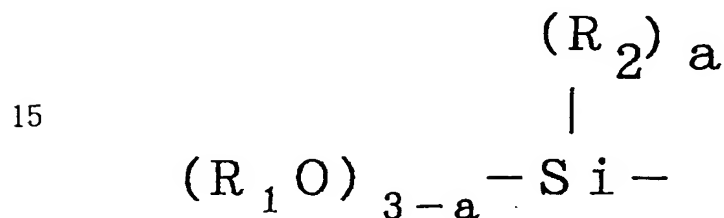
- 5 1 0. 溶解性パラメーターが 6. 5 ～ 9. 5、重量平均分子量が 5 0 0 0 ～ 1 5 0 0 0 0、水酸基価が 1 5 ～ 1 0 0 (KOH mg/g) であり、非水系溶剤中に溶解および／又は分散しているポリオール化合物（A 2）とポリイソシアネート化合物（B）を NCO/OH 当量比で 0. 7 ～ 2. 0 となるように含有したポリウレタン形成成分（PU-Ⅱ）、テトラアルコキシシランの平均縮合度 4 ～ 2 0 の縮合物であり、該縮合物は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基と炭素数 4 ～ 1 2 のアルキル基を有し、炭素数 4 ～ 1 2 のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の 5 ～ 5 0 当量％であるテトラアルコキシシラン縮合物（C 2）、及びアミン化合物（E）を含む非汚染塗料組成物において、前記ポリオール化合物（A 2）の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して前記テトラアルコキシシラン縮合物（C 2）を SiO_2 換算で 1. 0 ～ 5 0. 0 重量部、前記アミン化合物（E）を固形分で 0. 0 2 ～ 5. 0 重量部含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。
- 1 1. 前記ポリオール化合物（A 2）1 0 0 重量部に対して、（E）アミン化合物を、固形分で 0. 0 2 ～ 5. 0 重量部含有する請求項 9 に記載の非汚染塗料組成物。
- 1 2. 塗料組成物の全溶剤のうち、5 0 重量％以上が脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項 9 ～請求項 1 1 のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。
- 1 3. アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを含み、
25 ガラス転移温度が 0 ～ 1 0 0 °C であるアクリル系共重合樹脂（AC）の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して、
平均縮合度 4 ～ 2 0 のテトラアルコキシシラン縮合物であり、該縮合物は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基と炭素数 3 ～ 1 0 のアルキル基を有し、炭素数

3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%であるテトラアルコキシシラン縮合物(C1)をSiO₂換算にて1～30重量部を含有することを特徴とする非汚染塗料組成物。

14. 前記アクリル系共重合樹脂(AC)の樹脂固形分100重量部に対して、重量平均分子量150～3500であり、繰り返し単位が2～40の、アルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を固形分で0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項13に記載の非汚染塗料組成物。

15. 前記アクリル系共重合樹脂(AC)の樹脂固形分100重量部に対して、(E)アミン化合物を、固形分で0.02～5.0重量部添加したことを特徴とする請求項13又は14に記載の非汚染塗料組成物。

16. 一般式(化学式1)



(式中R₁は炭素数1～10のアルキル基、R₂は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2を示す)

で表される基を含有する、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂(AS)の固形分100重量部に対して、
平均縮合度4～20のテトラアルコキシシラン縮合物であり、該縮合物は炭素数1～2のアルキル基と炭素数3～10のアルキル基を有し、炭素数3～10のアルキル基が該縮合物中の全アルキル基の5～50当量%である化合物(C1)を、SiO₂換算で1.0～20.0重量部含有するこ

とを特徴とする非汚染塗料組成物。

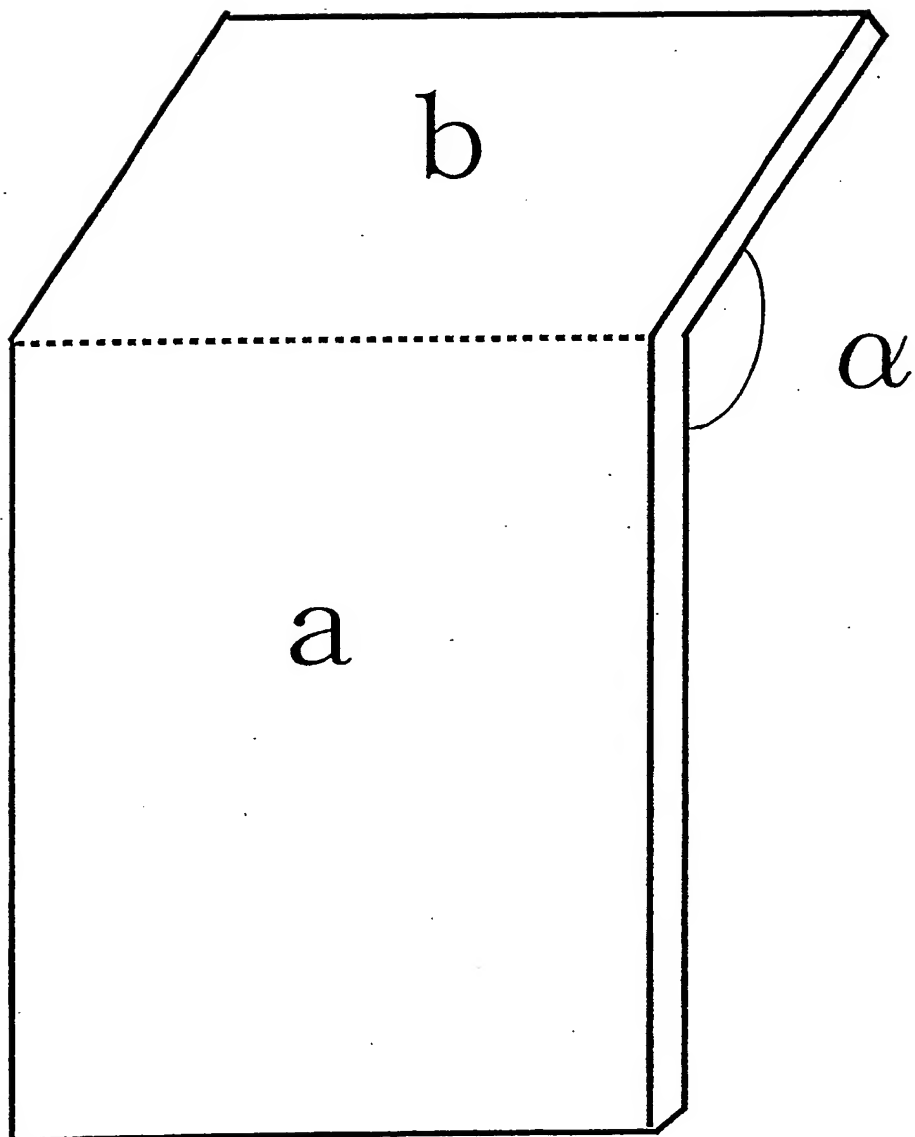
17. 前記(C1)の含有量が前記アルコキシシリル基含有アクリル共重合体樹脂(AS)の固形分100重量部に対して1.0～10重量部である請求項16記載の非汚染塗料組成物。

5 18. 重量平均分子量150～3500であって繰り返し単位の数 $2 \sim 40$ のポリアルキレンオキサイド鎖を含有する親水性アルコキシシラン化合物(D)を固形分で0.1～20重量部添加したことを特徴とする請求項16又は17に記載の非汚染塗料組成物。

(19. 前記親水性アルコキシシラン化合物(D)を構成する前記ポリアルキ
10 レンオキサイド鎖がポリエチレンオキサイド鎖である請求項3～請求項6、
請求項8、請求項9、請求項11、請求項12、請求項14、請求項15、
請求項18のいずれかに記載の非汚染塗料組成物。

1/1

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D175/00, C09D183/02, C09D5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D175/00-16, C09D183/00-16, C09D5/00-46, C09D7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 9-206667, A (SK Kaken Co., Ltd.), August 12, 1997 (12. 08. 97), Claims; column 23, lower part (Family: none)	1 - 19
P,A	JP, 9-165451, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 24, 1997 (24. 06. 97), Column 12, upper part; column 14, lower part & EP, 771835, A2	1 - 19
A	JP, 49-8544, A (Rhone-Poulenc S.A.), January 25, 1974 (25. 01. 74), Claims & FR, 2177513, A & DE, 2315539, A1 & US, 3846359, A	1 - 19
E,A	JP, 9-302286, A (Kaneka Corp.), November 25, 1997 (25. 11. 97), Claims (Family: none)	1 - 19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 6, 1998 (06. 01. 98)

Date of mailing of the international search report
January 20, 1998 (20. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-248237, A (Kaneka Corp.), September 6, 1994 (06. 09. 94), Claims; column 2, lower part to column 3, upper part (Family: none)	1 - 19
A	JP, 7-308634, A (Asahi Glass Co., Ltd.), November 28, 1995 (28. 11. 95), Claims; column 2, middle part to column 3 (Family: none)	1 - 19
A	JP, 8-231858, A (Chuo Rika Kogyo K.K.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims (Family: none)	1 - 19
A	JP, 8-319448, A (Asahi Glass Co., Ltd.), December 3, 1996 (03. 12. 96), Claims; column 5, lower part to column 6 (Family: none)	1 - 19
P,A	JP, 9-165549, A (Asahi Glass Co., Ltd.), June 24, 1997 (24. 06. 97), Claims; column 5, middle part to column 6 & JP, 9-165550, A & JP, 9-165551, A	1 - 19
A	WO, 94/06870, A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), March 31, 1994 (31. 03. 94), Claims & GB, 2277095, A & US, 5635572, A & DE, 4394591, T1	1 - 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 09D175/00, C 09D183/02, C 09D5/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 09D175/00-16, C 09D183/00-16, C 09D5/00-46,
C 09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP, 9-206667, A (エスケー化研株式会社) 12. 8月. 1997 (12. 08. 97) 特許請求の範囲、第23欄下段 (ファミリーなし)	1-19
P, A	JP, 9-165451, A (三菱化学株式会社) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97) 第12欄上段、第14欄下段&EP, 771835, A2	1-19
A	JP, 49-8544, A (ローン・ブーラン・エス・ア) 25. 1月. 1974 (25. 01. 74) 特許請求の範囲&FR, 2177513, A&DE, 2315539, A1&US, 3846359, A	1-19
E, A	JP, 9-302286, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 98

国際調査報告の発送日

20.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-248237, A (鐘淵化学工業株式会社) 6. 9月. 1994 (06. 09. 94) 特許請求の範囲、第2欄下段-第3欄上段 (ファミリーなし)	1-19
A	JP, 7-308634, A (旭硝子株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95) 特許請求の範囲、第2欄中段-第3欄 (ファミリーなし)	1-19
A	JP, 8-231858, A (中央理化工業株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19
A	JP, 8-319448, A (旭硝子株式会社) 3. 12月. 1996 (03. 12. 96) 特許請求の範囲、第5欄下段-第6欄 (ファミリーなし)	1-19
P, A	JP, 9-165549, A (旭硝子株式会社) 24. 6月. 1997 (24. 06. 97) 特許請求の範囲、第5欄中段-第6欄 & JP, 9-165550, A & JP, 9-165551, A	1-19
A	WO, 94/06870, A1 (関西ペイント株式会社) 31. 3月. 1994 (31. 03. 94) 請求の範囲 & GB, 2277095, A & US, 5635572, A & DE, 4394591, T1	1-19